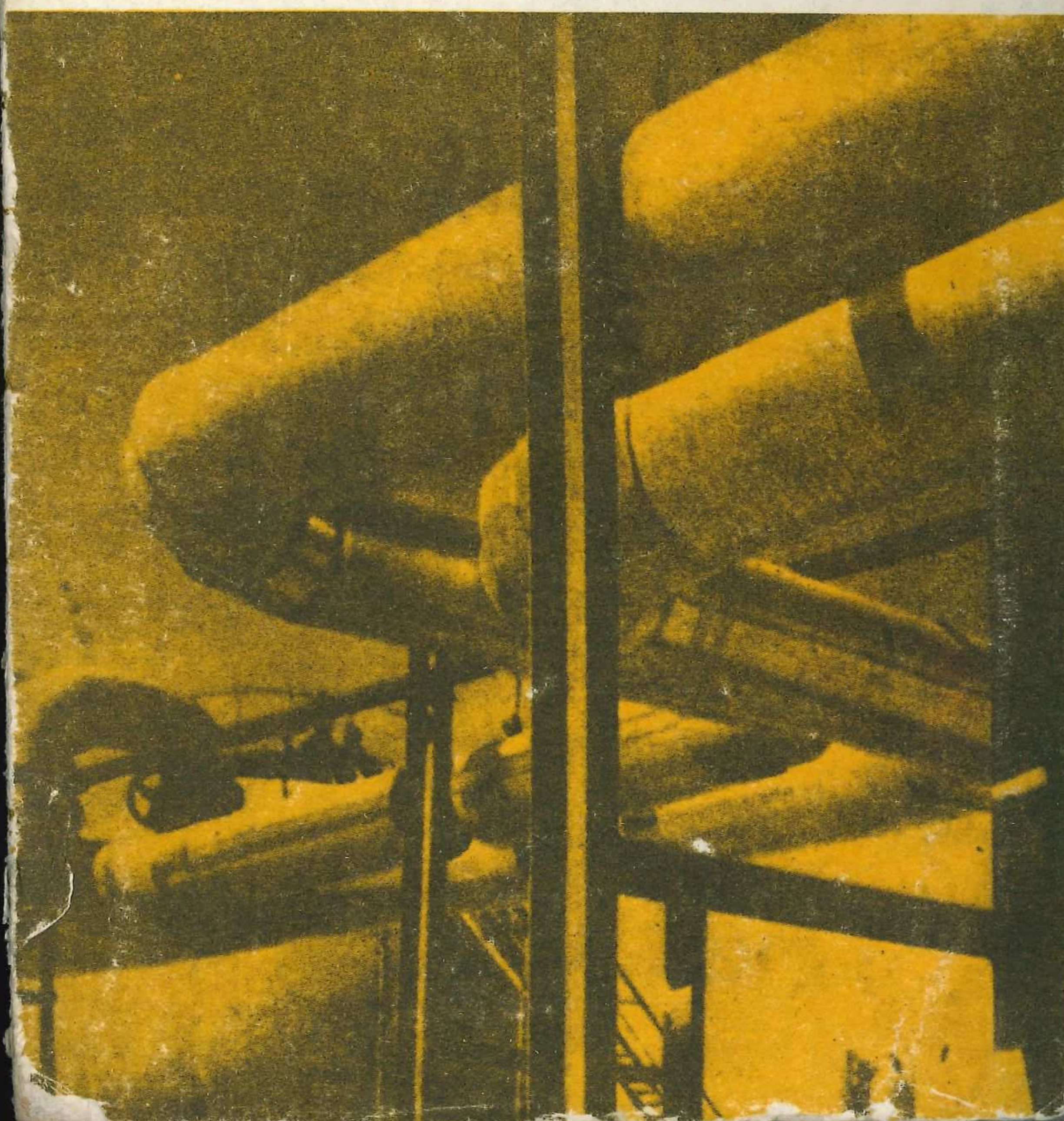
Lei 14,60

ISBN 973-30-0126-0

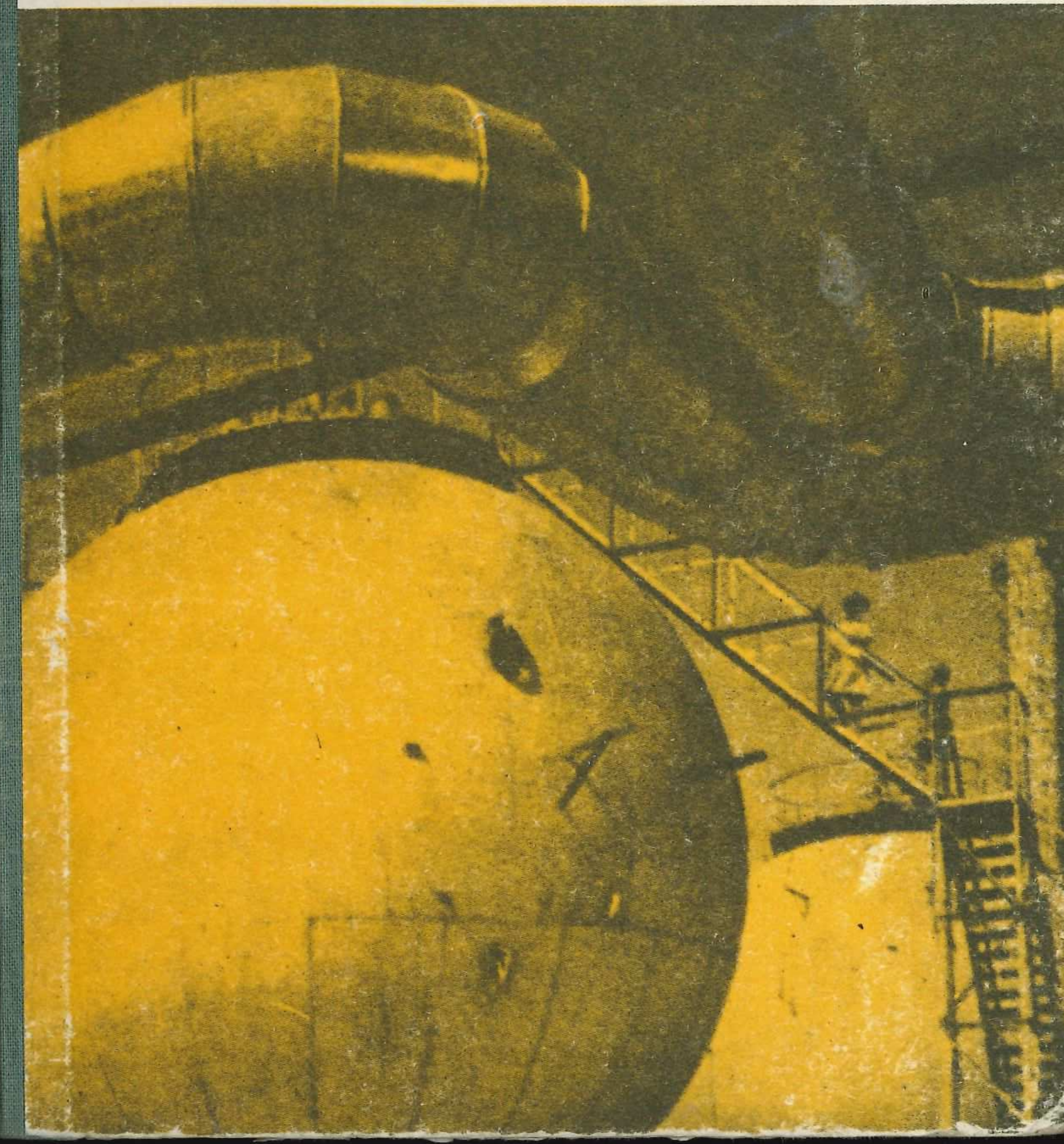
EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ – BUCUREŞTI, 1989



MINISTERUL EDUCAŢIEI ŞI ÎNVĂŢĂMÎNTULUI

CHIMIE

MANUAL PENTRU CLASA A IX-A



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

LUMINIȚA VLĂDESCU
lector univ. dr.

OLGA PETRESCU
prof. gr. I

ILEANA COSMA
prof. gr. I

CHIMIE

MANUAL PENTRU CLASA A IX-A

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ BUCUREȘTI

Manualul a fost elaborat în 1978 şi revizuit în 1980.
Actuala ediţie este în conformitate cu programa aprobată
de Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului cu nr. 39732/1987.

Conţinutul manualului a fost analizat şi avizat de Comisia de chimie a M.E.I.

Capitolele 2.4.3, 5.1, 5.2, 5.3, 7.2, 7.3, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9
au fost elaborate de lector dr. **LUMINIŢA VLĂDESCU DINOIU**

Capitolele 1, 2.2, 2.3, 2.4.1, 2.4.2, 2.5, 2.6, 2.7, 3, 4.2, 4.3, 6, 7.1, 7.4, 8
au fost elaborate de prof. **OLGA PETRESCU**

Capitolele 2.1, 4.1, 4.4, 5.4
au fost elaborate de prof. **ILEANA COSMA**

ISBN 973-30-0126-0

Referenţi: prof. dr. doc. MARIA BREZEANU
Institutul Naţional de Chimie — Bucureşti
prof. emerit CORNELIA GHEORGHIU — Bucureşti

Redactor de carte: prof. MIHAELA ENCEANU
Tehnoredactor: SANDA DUMITRAŞCU
Coperta: ALEXANDRU BĂLAN

„A dezvălui noi taine ale naturii, ale materiei, a acţiona pentru a face ca roadele cunoaşterii să se materializeze cît mai curînd în producţie, în viaţa socială, în progresul şi bunăstarea poporului este un scop nobil care trebuie să-i însufleţească pe toţi cei ce se consacră cercetării ştiinţifice şi tehnice, pe toţi oamenii muncii".

NICOLAE CEAUŞESCU

1.

STRUCTURA ÎNVELIŞULUI ELECTRONIC AL ATOMULUI

1. 1. ATOM. ELEMENT CHIMIC. IZOTOPI

Foarte multă vreme s-a crezut că materia este alcătuită din particule extrem de mici, indivizibile, numite *atomi.* Descoperirile din domeniul fizicii şi chimiei, făcute la sfîrşitul secolului al XIX-lea şi în secolul XX, ca: descărcările electrice prin gaze rarefiate, emisiile de electroni din metale incandescente, radioactivitatea etc. au dus la concluzia că: *atomul este divizibil, el are o structură complexă.*

Se ştie din studiul chimiei din clasele anterioare că atomul este alcătuit din particule materiale de dimensiuni foarte mici. Dintre acestea menţionăm protonii, neutronii, mezonii, electronii. Toate particulele care alcătuiesc un atom se numesc *particule elementare: protonul, neutronul* şi *electronul* sînt considerate *particule fundamentale.*

În tabelul 1.1 sînt trecute sarcina, masa şi simbolul particulelor fundamentale.

Protonii şi neutronii formează partea centrală a atomului, *nucleul;* de aceea ei se mai numesc *nucleoni.*

Nucleul conţine protoni cu sarcină electrică pozitivă şi neutroni, neutri din punct de vedere electric: în ansamblu, nucleul are sarcină pozitivă.

Electronii se rotesc în jurul nucleului cu viteze foarte mari, formînd *învelişul electronic.*

Tabelul 1.1

Caracteristicile particulelor elementare

Particula	Proton	Neutron	Electron
Sarcina	+1	0	—1
Masa în unitate carbon sau u.m.	1,007545	1,008935	0,000548
Simbolul	$^{1}_{+1}p$ sau p^+	$^{1}_{0}n$	$^{0}_{-1}e$ sau e^-

În atom numărul electronilor din învelişul electronic este egal cu numărul protonilor din nucleu.

Numărul protonilor (sarcinilor pozitive) din nucleu se notează cu Z şi se numeşte *număr atomic.*

Specia de atomi cu acelaşi număr atomic Z formează un element chimic.

Din tabelul 1.1. se observă că masa unui electron este foarte mică, aproape neglijabilă, în comparaţie cu masa unui proton sau a unui neutron. Cum protonii şi neutronii, particule grele, se află în nucleu, înseamnă că masa atomului este concentrată în nucleu.

Suma dintre numărul de protoni şi numărul de neutroni din nucleu poartă numele de *număr de masă;* se notează cu A.

Avînd în vedere că masele electronilor sînt neglijabile şi notînd cu N numărul neutronilor din nucleu, numărul de masă al unui atom este dat de relaţia:

$$A = Z + N$$

Există atomi care deşi au acelaşi număr atomic (Z) au număr de masă (A) diferit: ei se numesc *izotopi.* (În greceşte isos = acelaşi: topos = loc.)

Izotopii ocupă acelaşi loc în sistemul periodic, deoarece sînt atomi ai aceluiaşi element.

Izotopii sînt specii de atomi cu acelaşi număr atomic (acelaşi număr de protoni) şi cu un număr de masă diferit (număr diferit de neutroni).

Un izotop se notează prescurtat prin simbolul elementului, în stînga lui fiind scrise: jos — numărul atomic, sus — numărul de masă.

Izotopul elementului carbon, care are în nucleu 6 protoni şi 6 neutroni, este notat: $^{12}_{6}C$. Uneori se indică numai numărul de masă: ^{12}C.

Hidrogenul are trei izotopi; aceştia sînt:

— hidrogenul uşor (protiu) cu 1 proton în nucleu; are simbolul $^{1}_{1}H$

— hidrogenul greu (deuteriu) cu $\left\{\begin{array}{l}1 \text{ proton}\\ 1 \text{ neutron}\end{array}\right.$ în nucleu; are simbolul $^{2}_{1}H$ (D)

— hidrogenul supragreu (tritiu) cu $\left\{\begin{array}{l}1 \text{ proton}\\ 2 \text{ neutroni}\end{array}\right.$ în nucleu; are simbolul $^{3}_{1}H$ (T).

Toţi cei trei izotopi: hidrogenul, deuteriul şi tritiul constituie acelaşi element (hidrogenul), deoarece au aceeaşi sarcină nucleară (+1) şi un singur electron în învelişul electronic.

Primii doi izotopi ai hidrogenului (protiul şi deuteriul) sînt stabili.

Multe elemente din natură sînt formate din izotopi: putem spune că majoritatea elementelor chimice sînt amestecuri, în anumite proporţii, de izotopi.

De exemplu, în cazul elementului carbon (C) s-au identificat 7 izotopi:

$$^{10}_{6}C;\ ^{11}_{6}C;\ ^{12}_{6}C;\ ^{13}_{6}C\ ^{14}_{6}C;\ ^{15}_{6}C;^{16}_{6}C$$

Oxigenul este un amestec de trei izotopi: $^{16}_{8}O$; $^{17}_{8}O$; $^{18}_{8}O$

Izotopii uraniului sînt: $^{234}_{92}U$; $^{235}_{92}U$; $^{238}_{92}U$

Izotopii unui element diferă foarte puţin prin proprietăţile fizice şi chimice; de aceea, separarea izotopilor unui element se realizează foarte greu, prin metode şi cu aparate speciale.

Masa atomică. Se ştie că masa atomică relativă a oricărui element se exprimă în raport cu a 12-a parte din masa izotopului ^{12}C (numită *unitate carbon* sau *unitate de masă atomică*, prescurtat u.m.).

Masa atomică a unui element este determinată de:

a) masa atomică relativă a izotopilor;

b) procentul în care se găsesc aceşti izotopi în compoziţia elementului.

Clorul are următorii izotopi: $^{35}_{17}Cl$ şi $^{37}_{17}Cl$.

Cei doi izotopi ai clorului cu numărul de masă 35 şi 37 se găsesc în proporţie de aproximativ 3 : 1 (75% şi 25%); calculîndu-se masa atomică relativă a clorului s-a găsit egală cu valoarea de 35,45.

Se observă că, în general, masa atomică a unui element are o valoare fracţionară, spre deosebire de numărul de masă care este un număr întreg; masa atomică se notează cu A. Exemple:

Elementul	Cl	Mg	Fe	P	Cu
Masa atomică	35,45	24,31	55,85	30,97	63,55

În calcule stoechiometrice, care nu necesită precizie prea mare, se folosesc, de obicei, masele atomice relative cu valori rotunjite la numere întregi (vezi Anexa 1).

Importanţa izotopilor. Cunoaşterea şi studiul însuşirilor izotopilor sînt de mare însemnătate practică, deoarece izotopii diferitelor elemente au multe şi variate aplicaţii în domenii importante ale activităţii umane: industrie, agricultură, medicină, arheologie, paleontologie etc.

Izotopii multor elemente au *proprietăţi radioactive*, adică se descompun transformîndu-se în alte elemente, emiţînd în acelaşi timp radiaţii; aceştia se numesc *radioizotopi.*

În timpurile noastre, cînd se caută noi surse de energie, energia nucleară folosită în centrale atomo-electrice este în atenţia oamenilor de ştiinţă din toate ţările lumii.

Radioizotopii sînt folosiţi în industria metalurgică, la controlul şi dirijarea unor procese tehnologice, la măsurarea grosimii unor foiţe laminate, la controlul gradului de uzură şi al defectelor pieselor metalice etc.

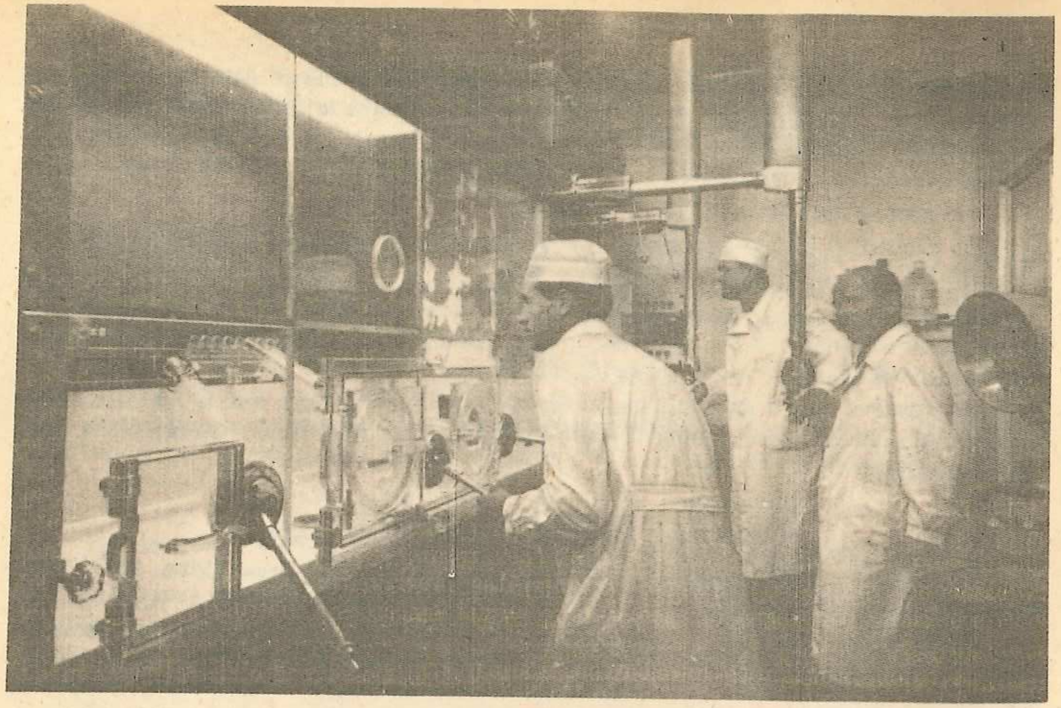
De exemplu, cu ajutorul izotopului 60 al cobaltului ($^{60}_{27}Co$) se poate urmări nivelul fontei topite în furnal, iar prin adăugarea de radiosulf se determină conţinutul de sulf din fontă.

Cu ajutorul unor izotopi ai carbonului, oxigenului, sulfului au fost studiate şi lămurite mecanismele unor procese tehnologice chimice, ca: vulcanizarea cauciucului, prelucrarea petrolului, descompunerea grăsimilor etc.

În agricultură, izotopii îşi găsesc aplicaţii în determinarea procentului de umiditate a solului, studierea condiţiilor optime de dezvoltare a plantelor, de transformare a unor soiuri de legume şi fructe etc.

În medicină, metoda care foloseşte izotopii radioactivi devine din ce în ce mai mult un mijloc de diagnosticare a bolilor. Astfel, cu izotopul radioactiv al iodului se poate studia funcţiunea glandei tiroide; cu calciu radioactiv se poate face examenul stomacului, iar un izotop al fosforului este folosit la determinarea tumorilor cerebrale. Cea mai importantă aplicaţie a radioizotopilor în medicină o constituie depistarea şi tratarea tumorilor canceroase.

Una dintre cele mai interesante aplicaţii ale radiocarbonului $^{14}_{6}C$ constă în stabilirea „vîrstei“ diferitelor materiale care conţin carbon (cărbune, lemn, hîrtie); s-a putut determina astfel vechimea fosilelor, vîrsta unor copaci, timpul de carbonizare a unor specii vegetale, durata erelor glaciare etc.



Centrul Național de Fizică. Laboratorul de prelucrare a izotopilor radioactivi.

1. 2. ORBITALI. STRATURI. SUBSTRATURI

Totalitatea electronilor, care gravitează în jurul nucleului unui atom, formează *învelișul electronic* al atomului.

Învelișul de electroni este format din *straturi electronice*, iar un strat poate avea mai multe *substraturi.*

În mișcarea lor rapidă în jurul nucleului, electronii nu urmează niște traiectorii precise. Cu toate acestea, ei se pot găsi, cu mare probabilitate, în anumite regiuni ale spațiului din jurul nucleului, formînd nori de electricitate negativă (nori electronici) numiți *orbitali.*

Atomul de hidrogen are un singur electron; în mișcarea sa neîntreruptă, electronul se poate apropia mai mult sau mai puțin de nucleu, menținîndu-se în interiorul unei regiuni de formă sferică *(orbital de simetrie sferică*, fig. 1.1.).

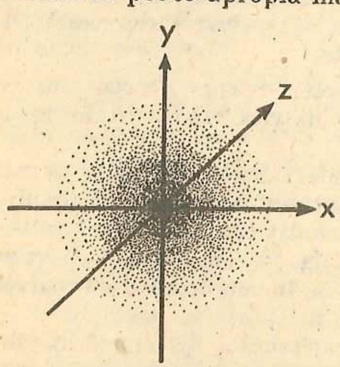


Fig. 1.1. Atomul de hidrogen (orbital de tip s).

Pe lîngă mișcarea în jurul nucleului, electronul execută și o mișcare în jurul axei sale, numită *mișcare de spin.* Mișcarea de spin se poate produce în două sensuri: una în sensul mișcării acelor unui ceasornic și alta în sens invers.

Dacă un electron se rotește într-un sens și alt electron în sens opus, se spune că cei doi electroni au *spin opus.*

Într-un orbital nu pot exista decît maximum doi electroni cu spin opus, numiți *electroni cuplați.*

Un orbital ocupat cu doi electroni cuplați se reprezintă convențional:

[↑↓]

Un orbital în care se găsește un singur electron (electron necuplat) se indică astfel:

[↑]

Orbitalii au diferite forme și energii.

Se cunosc patru tipuri de orbitali.

Orbitalii de tip s au forma sferică (fig. 1.1) și conțin maximum doi electroni.

Orbitalii de tip p au doi lobi egali, situați de o parte și de alta a nucleului; într-un substrat sînt trei orbitali p, orientați în spațiu după cele trei axe de coordonate (x, y, z), notîndu-se cu p_x, p_y, p_z (fig. 1.2). Deoarece fiecare orbital conține maximum doi electroni, substratul de tip p se completează pînă la 6 electroni.

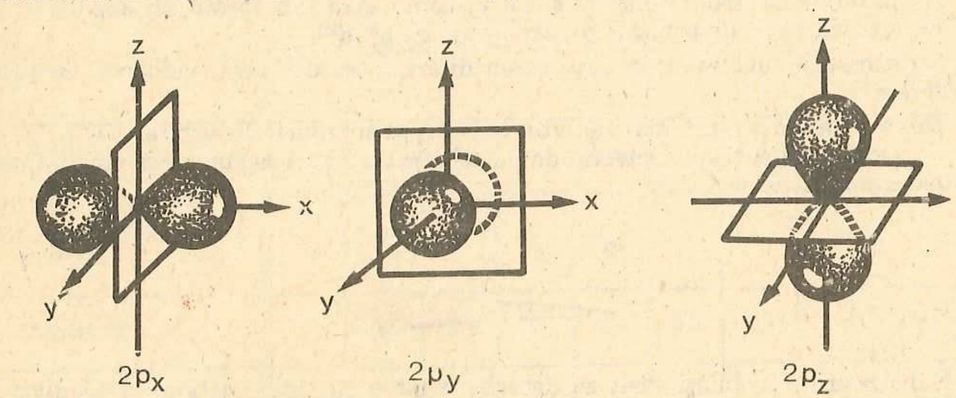


Fig. 1.2. Orbitalii de tip p.

Orbitalii de tip d au formă mai complicată, sînt în număr de cinci și se completează pînă la 10 electroni.

Orbitalii de tip f sînt în număr de șapte și sînt complet ocupați cînd au 14 electroni.

Numărul maxim de electroni pe nivel (substrat) poate fi urmărit în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2

Numărul maxim de electroni pe nivel

Tipul de orbital	s	p	d	f
Nr. maxim de electroni pe nivel	2	6	10	14

Reamintim că electronii care formează învelișul unui atom sînt grupați în straturi electronice notate cu numerele 1, 2, 3, ...7 sau cu literele. *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*.

Numerotarea straturilor se face dinspre nucleu spre exterior: primul strat, cel mai apropiat de nucleu, se notează cu 1 (sau *K*), stratul următor cu 2 (sau *L*) și așa mai departe.

Energia electronilor este cu atît mai mică cu cît aceștia sînt mai apropiați de nucleu; astfel, electronii cu energia cea mai mică se află în stratul 1 (stratul *K*); cea mai mare energie o au, într-un atom, electronii din ultimul strat, numit și *strat de valență.*

Fiecare strat este format din unul sau mai multe substraturi.

Substratul cuprinde electronii care au aceeaşi energie: electronii unui substrat formează un anumit *nivel de energie*.

Un substrat se notează cu cifra care indică stratul, urmată de litera care arată tipul de orbital.

Primul strat (K) are un singur orbital de tip s, deci un singur substrat (nivel) notat cu $1s$.

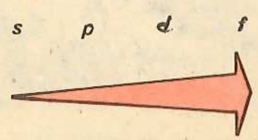
Al doilea strat (L) are un orbital de tip s şi trei orbitali de tip p, are deci două substraturi (nivele) notate cu $2s$ şi $2p$.

Al treilea strat (M) are trei substraturi (nivele) notate cu $3s$, $3p$, $3d$.

Numărul de electroni dintr-un substrat se notează sub formă de exponent la litera care arată tipul de orbital: de exemplu: s^2, p^6, d^{10}.

Straturile şi substraturile unui atom diferă între ele prin valoarea energiei electronilor.

După cum s-a arătat mai înainte, există patru tipuri de orbitali: s, p, d, f. Energia cea mai mică o au electronii de pe substratul s şi aceasta creşte în ordinea următoare pentru acelaşi strat:



Substraturile aceluiaşi strat se deosebesc între ele prin energia electronilor şi numărul maxim de electroni pe care îi poate cuprinde.

În figura 1.3 s-au reprezentat schematic nivelurile relative de energie ale straturilor şi substraturilor elementelor din perioadele 1—6 ale sistemului periodic.

Cercurile mici reprezintă orbitali, cercurile aşezate la acelaşi nivel figurează un anumit substrat (nivel).

Orbitalii aceluiaşi strat electronic sînt schematizaţi prin cercuri haşurate la fel. Numerele din dreapta indică numărul maxim de electroni de pe un grup de substraturi apropiate ca energie, care corespunde cu numărul elementelor dintr-o perioadă din sistemul periodic.

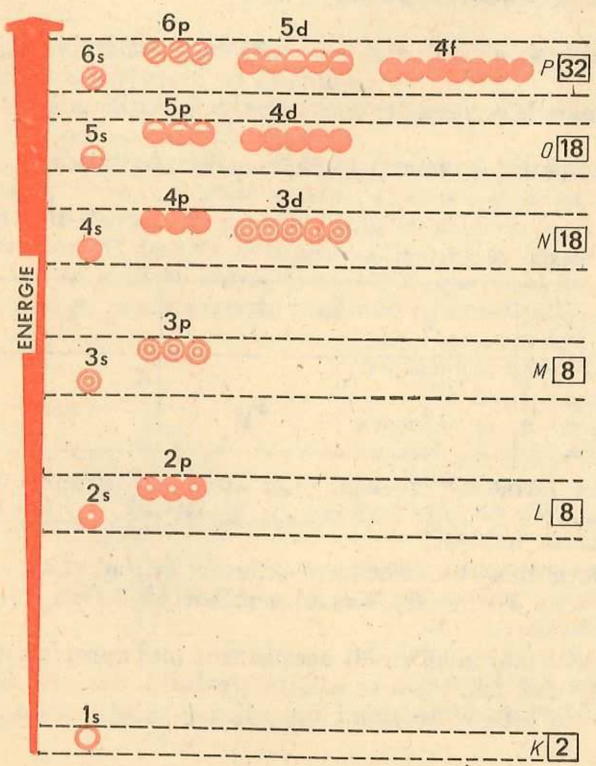


Fig. 1.3. Niveluri de energie relativă ale orbitalilor atomici.

1. 3. OCUPAREA CU ELECTRONI A STRATURILOR ŞI SUBSTRATURILOR. CONFIGURAŢIA ELECTRONICĂ A ELEMENTELOR

Distribuţia electronilor unui atom în straturi şi substraturi se numeşte configuraţie electronică.

S-a constatat experimental că electronii tind să aibă energie cît mai mică, adică să ocupe în atom locuri cît mai apropiate de nucleu. Această tendinţă este însă limitată, deoarece un strat nu poate fi ocupat decît de un număr determinat de electroni (tabelul 1.3).

Numărul maxim de electroni dintr-un strat

Tabelul 1.3

Stratul	1(K)	2(L)		3(M)			4(N)			
Nr. maxim de e⁻ de pe strat	2	8		18			32			
Substratul	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	4 d	4 f
Nr. maxim de e⁻ de pe substrat	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14

Notînd numărul stratului cu n, numărul maxim de electroni dintr-un strat este dat de relaţia:

$$\text{Nr. } e^- = 2n^2.$$

Astfel: stratul 1 (K) conţine maximum $2 \cdot 1^2 = 2$ electroni;
stratul 2 (L) conţine maximum $2 \cdot 2^2 = 8$ electroni;
stratul 3 (M) conţine maximum $2 \cdot 3^2 = 18$ electroni;
stratul 4 (N) conţine maximum $2 \cdot 4^2 = 32$ electroni.

Atomul unui element se deosebeşte de atomul elementului precedent în sistemul periodic prin faptul că posedă un electron mai mult în unul din orbitalii lui; acesta se numeşte *electron distinctiv*.

Ordinea ocupării cu electroni a straturilor şi substraturilor se stabileşte ţinînd seama de următoarele reguli:

— electronul distinctiv tinde să ocupe în atom locul vacant (liber) de energie minimă;

— într-un orbital nu pot exista decît maximum doi electroni de spin opus (principiul lui P a u l i);

— un orbital nu poate fi ocupat cu doi electroni, decît după ce toţi orbitalii substratului respectiv sînt ocupaţi cu cîte un electron (regula lui H u n d).

Structura învelişului electronic la elementele primelor perioade, din sistemul periodic, se prezintă în modul descris în continuare.

În atomul de hidrogen ($Z = 1$) singurul electron ocupă primul strat (1) sau K, format dintr-un substrat (s); configurația electronică a hidrogenului se reprezintă astfel:

H $1s^1$ [↑] $1s^1$

În atomul de heliu ($Z = 2$) al doilea electron, electronul distinctiv, se găsește tot în primul strat; avînd doi electroni în primul strat, cu orbital de tip s, configurația heliului este:

He $1s^2$ [↑↓] $1s^2$

În cazul atomului de litiu ($Z = 3$) al treilea electron nu va mai găsi loc în primul strat (K), deoarece orbitalul s din care acesta este format este complet ocupat cu doi electroni; el va ocupa orbitalul liber, cu energia cea mai joasă (s), din stratul următor (L). Configurația atomului de litiu va fi:

Li $1s^2\ 2s^1$ [↑↓] $1s^2$ [↑] $2s^1$

Beriliul are în total patru electroni așezați astfel: 2 electroni în orbitalul s al primului strat (complet) și 2 electroni în orbitalul s al celui de-al doilea strat (L). Configurația beriliului este:

Be $1s^2\ 2s^2$ [↑↓] $1s^2$ [↑↑] $2s^2$

La bor ($Z = 5$), deoarece substraturile $1s$ și $2s$ sînt complet ocupate, al cincilea electron ocupă substratul imediat superior ca energie, și anume substratul $2p$. Distribuția electronilor pe orbitali este următoarea:

B $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ [↑↓] $1s^2$ [↑↓] $2s^2$ [↑][ ][ ] $2p_x^1$

Substratul $2p$ (format din 3 orbitali de tip p) se completează conform regulii lui H u n d, cu șase electroni astfel:

B $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$	N $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$	F $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$
C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	O $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$	Ne $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Urmăriți în tabelul 1.4 sinteza celor discutate mai sus privind ocuparea cu electroni a straturilor și substraturilor.

La elementele din perioada a 3-a începe completarea stratului 3 (M). Primul electron în substratul $3s$ apare la sodiu, cu care începe perioada a 3-a: o dată cu creșterea numărului de ordine se completează substratul $3s$ și apoi $3p$, perioada încheindu-se cu argonul, care are configurația electronică a stratului exterior $3s^2 3p^6$.

Tabelul 1.4

Ocuparea cu electroni a straturilor și a substraturilor

Simbol	Număr atomic	strat 1	strat 2				Configurație electronică
		substrat s	substrat s	p			
H	1	↑					1 s¹
He	2	↑↓					1 s²
Li	3	↑↓	↑				1 s² 2 s¹
Be	4	↑↓	↑↓				1 s² 2 s²
B	5	↑↓	↑↓	↑			1 s² 2 s² 2 p¹
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑		1 s² 2 s² 2 p²
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1 s² 2 s² 2 p³
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1 s² 2 s² 2 p⁴
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1 s² 2 s² 2 p⁵
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1 s² 2 s² 2 p⁶

După cum reiese din cele de mai sus, la elementele din primele trei perioade (perioade mici) completarea straturilor și substraturilor are loc în ordinea succesiunii normale a nivelelor energetice:

$$1s;\ 2s\ 2p;\ 3s\ 3p.$$

La elementele din perioadele mari (4, 5, 6) sau N, O, P completarea învelișului electronic se complică într-o oarecăre măsură.

Astfel, perioada a 4-a începe cu elementul potasiu, care are electronul distinctiv în stratul 4 (N) și ocupă poziția cu energia minimă, în substratul $4s$.

La calciu, apare încă un electron în substratul $4s$, care devine astfel complet ocupat ($4s^2$).

La elementul următor, scandiu ($Z = 21$) electronul distinctiv nu continuă ocuparea stratului 4 (N), ci începe completarea substratului $3d$ rămas neocupat, cu energie mai mică decît a substratului $4p$ (vezi figura 1.3). Completarea substratului $3d$ cu 10 electroni se încheie la zinc ($Z = 30$). Cele 10 elemente, începînd cu scandiul și terminînd cu zincul, la care se completează substratul $3d$, substratul $4s$ fiind ocupat cu 2 electroni, reprezintă prima serie de *elemente* (metale) *tranziționale* din sistemul periodic (vezi tabelul 1.5).

După zinc ($4s^2 3d^{10}$) începe ocuparea cu electroni a substratului $4p$, care este complet ocupat la kripton ($4s^2 3d^{10} 4p^6$). Deci la elementele perioadei a 4-a ocuparea substraturilor se face în ordinea creșterii energiei și anume:

$$\xrightarrow{4s\ 3d\ 4p}$$

Această perioadă cuprinde 18 elemente şi este o perioadă mare.

Tabelul 1.5

Ocuparea cu electroni a straturilor la prima serie de elemente tranziţionale

Elementul	Z	Perioada	Substratul 1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	Observaţii
Sc	21		2	2	6	2	6	2	1	
Ti	22		2	2	6	2	6	2	2	
V	23		2	2	6	2	6	2	3	
Cr	24		2	2	6	2	6	1	5	Un e^- 4s trece în 3d
Mn	25	4	2	2	6	2	6	2	5	
Fe	26		2	2	6	2	6	2	6	
Co	27		2	2	6	2	6	2	7	
Ni	28		2	2	6	2	6	2	8	
Cu	29		2	2	6	2	6	1	10	Un e^- 4s trece în 3d
Zn	30		2	2	6	2	6	2	10	

În mod analog are loc ocuparea cu electroni a nivelelor atomilor elementelor perioadei a 5-a, ordinea fiind:

$$\overrightarrow{5s\ 4d\ 5p}$$

La elementele perioadei a 6-a, ocuparea cu electroni se face începînd cu substratul 6*s*.

Caracteristic acestei perioade este că ea conţine un număr de 14 elemente, numite *lantanide*, la care se ocupă succesiv substratul 4*f* pînă la 14 electroni. Lantanidele sînt scrise într-un şir separat în partea de jos a sistemului periodic, deoarece ele se caracterizează prin proprietăţi foarte asemănătoare.

Perioada a 7-a, este incompletă: ea cuprinde, pe lîngă franciu (Fr) şi radiu (Ra), care au electronii de valenţă în nivelul 7*s*, o serie de 14 elemente numite *actinide* la care este în curs de completare substratul 5*f*.

În ultimii ani au fost descoperite două elemente, care au electronul distinctiv în nivelul 6*d*: kurceatoviul şi hahniul.

1. 4. RELAŢII ÎNTRE STRUCTURA ATOMICĂ A ELEMENTELOR ŞI POZIŢIA LOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

În lecţia anterioară s-a studiat ordinea completării cu electroni a straturilor şi a substraturilor atomilor elementelor. Există o strînsă interdependenţă între structura atomului unui element şi locul pe care îl ocupă în sistemul periodic.

Astfel, fiecare element se caracterizează prin *numărul atomic* (*Z*), care indică numărul protonilor din nucleu (valoarea sarcinii nucleare); *numărul atomic Z corespunde cu numărul de ordine al elementului din sistemul periodic.* Atomul unui element este neutru, deoarece numărul protonilor din nucleu este egal cu numărul electronilor din învelişul electronic; deci numărul de ordine din sistem indică numărul total de electroni care gravitează în jurul nucleului unui atom.

Să analizăm şirurile orizontale (perioade) ale sistemului periodic.

Prima perioadă este formată din 2 elemente, la care se completează stratul 1 (*K*), substratul 1*s*.

$$\underbrace{\text{H He}}_{1s}$$

În a *doua perioadă* se găsesc 8 elemente la care se completează stratul 2(*L*); în acest caz electronul distinctiv ocupă substratul 2*s* (elementele grupelor I *A* şi a II-a *A*) şi 2*p* (elementele grupelor a III-a *A* — a VIII-a *A*).

$$\underbrace{\text{Li Be}}_{2s}\quad \underbrace{\text{B C N O F Ne}}_{2p}$$

Perioada a 3-a conţine tot 8 elemente la care se completează substraturile 3*s* şi 3*p*, stratul al treilea (*M*).

$$\underbrace{\text{Na Mg}}_{3s}\quad \underbrace{\text{Al Si P S Cl Ar}}_{3p}$$

Cu perioada a 4-a încep perioadele mari, care conţin 18 elemente (perioadele a 4-a şi a 5-a) şi 32 de elemente (perioada a 6-a).

Între grupele a II-a *A* şi a III-a *A* sînt ordonate elementele la care se completează orbitalii de tip *d*; la potasiu începe completarea stratului al 4-lea şi la rubidiu electronul distinctiv se plasează în stratul 5, substratul 5*s*.

$$\underbrace{\text{K Ca}}_{4s}\quad \underbrace{\text{Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn}}_{3d}\quad \underbrace{\text{Ga Ge As Se Br Kr}}_{4p}$$

$$\underbrace{\text{Rb Sr}}_{5s}\quad \underbrace{\text{Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd}}_{4d}\quad \underbrace{\text{In Sn Sb Te I Xe}}_{5p}$$

La elementele perioadei a 6-a începe completarea stratului al 6-lea, iar la elementele perioadei a 7-a este în curs de completare stratul al 7-lea.

Din cele analizate pînă acum se desprind următoarele concluzii:

— numărul straturilor electronice ale unui atom este indicat de numărul perioadei din care acesta face parte;

— elementele la care se completează orbitalii de tip *s* sau *p* ai ultimului strat (*ns* şi *np*) se găsesc în grupele de tip *A* (grupe principale) ale sistemului periodic;

— elementele la care electronul distinctiv se plasează în orbitalii de tip *d* ai penultimului strat $(n-1)d$ formează grupele de tip *B* (grupe secundare);

— fiecare perioadă începe cu un metal alcalin şi se încheie cu un gaz rar;

— la elementele care fac parte din grupa lantanidelor şi actinidelor este în curs de completare substratul *f* al antepenultimului strat $(n-2)f$.

Din examinarea şirurilor verticale (grupe)ale sistemului periodic, se constată că toate elementele care se găsesc în aceeaşi grupă au pe ultimul strat un număr egal de electroni.

În concluzie: *numărul electronilor de valență de pe ultimul strat este indicat de numărul grupei din care face parte elementul.*

Din comportarea chimică a elementelor, s-a constatat că structurile electronice stabile corespund la configurații cu:

— substraturi complet ocupate (s^2, p^6, d^{10}, f^{14});

— substraturi pe jumătate ocupate (d^5, f^7).

Datorită tendinței unor atomi de a realiza configurații mai stabile, au loc salturi de electroni dintr-un substrat în altul, apropiat; astfel se explică saltul unui electron din $4s$ în $3d$ la atomul de cupru, care prezintă configurația ultimelor nivele: $4s^13d^{10}$ (vezi tab. 1.5). Configurații de tipul ns^1nd^{10} au și argintul și aurul, ceea ce corespunde pozițiilor lor în grupa I *B* a sistemului periodic.

1. 5. VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

În funcție de modul cum variază proprietățile elementelor în sistemul periodic, se poate face următoarea clasificare:

- **Proprietățile elementelor**
  - **Neperiodice**
    - **Numărul de ordine**
    - **Masa atomică**
  - **Periodice**
    - **Fizice**
      - **Razele atomice (Volumele atomice)**
      - **Razele ionilor**
      - **Energia de ionizare**
    - **Chimice**
      - **Valența**
      - **Caracterul metalic**
      - **Caracterul nemetalic**

1.5.1. PROPRIETĂȚILE NEPERIODICE

Aceste proprietăți variază continuu.

Numărul de ordine (Z) crește de la 1 (la hidrogen) pînă la 105 (la hahniu).

Masa atomică A crește de la 1,008 (la hidrogen) pînă la 262 (la hahniu).

1.5.2. PROPRIETĂȚI PERIODICE. PROPRIETĂȚI FIZICE

Razele atomice cresc *în grupă* de sus în jos, o dată cu creșterea numărului de straturi (fig.1.4). În perioade, raza atomică scade de la elementul din grupa I la cel din grupa a VII-a (la elementele din grupele *A*).

Volumele atomice variază similar cu razele atomice.

Razele ionilor *pozitivi și negativi cresc în grupă* de sus în jos în același sens cu razele atomice (fig. 1.4).

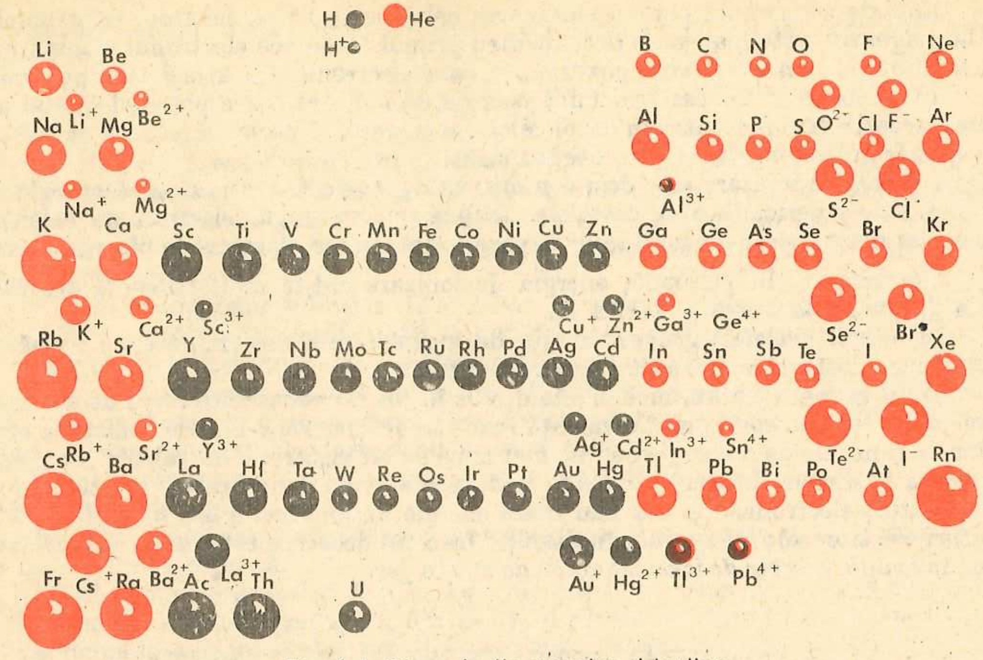


Fig. 1.4. Dimensiunile atomilor și ionilor.

Razele ionilor *pozitivi* scad *în perioadă* de la grupa I *A* la grupa a III-a *A* ionii metalelor din grupa I au cele mai mari raze dintre ionii pozitivi ai metalelor din perioada respectivă (fig. 1.4).

Din examinarea ionilor de Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+},

Na^+ are 11 protoni și 10 electroni,

Mg^{2+} are 12 protoni și 10 electroni,

Al^{3+} are 13 protoni și 10 electroni;

se observă că același număr de electroni, anume 10, este atras de un număr din ce în ce mai mare de protoni. La ionul Mg^{2+} are loc o contracție a straturilor electronice, atrase mai puternic de nucleu decît la ionul Na^+, micșorîndu-se deci raza ionică față de Na^+. La ionul Al^{3+}, această contracție este mai mare și în consecință raza ionului Al^{3+} este mai mică decît a ionilor Mg^{2+} și Na^+.

Razele ionilor negativi scad *în perioadă* de la stînga la dreapta.

- Explicați scăderea razelor ionice în cazul:

$$As^{3-} \quad Se^{2-} \quad Br^- \xrightarrow{\text{scade raza ionică}}$$

Energia de ionizare este energia consumată în procesul de formare a ionilor pozitivi, din atomi, în stare gazoasă. Energia de ionizare este o caracteristică a fiecărui element și valoarea ei depinde de structura electronică a atomului respectiv.

Dacă se compară energiile de ionizare ale elementelor perioadei a 3-a se constată că cea mai mică energie de ionizare o are sodiul (cu un electron de valență); energia de ionizare crește la magneziu (cu doi electroni pe ultimul strat) și este și mai mare la aluminiu (cu trei electroni de valență).

Energia consumată pentru eliminarea celui de-al doilea electron, de exemplu de la magneziu, este mai mare decît pentru primul, deoarece electronul trebuie eliminat dintr-un ion cu sarcină pozitivă, în care electronii sînt atrași mai puternic.

În perioada a 4-a cea mai mică energie de ionizare o are potasiul (metal alcalin); aceasta este mai mare în cazul calciului și crește în perioadă, o dată cu creșterea numărului de electroni din ultimul strat.

Energia de ionizare este deci o *proprietate periodică;* cea mai mică energie de ionizare într-o perioadă o au metalele alcaline (cu un singur electron de valență) și cea mai mare energie de ionizare o au gazele rare (cu opt electroni în ultimul strat).

Concluzii: 1) În perioadă, energia de ionizare crește de la stînga la dreapta, de la grupa I*A* la grupa a VIII-a *A*.

În cadrul aceleiași grupe, energia de ionizare este determinată de numărul straturilor electronice, respectiv de raza atomică.

2) În grupă, raza atomică crește de sus în jos, în consecință forța de atracție a nucleului față de electronii de valență scade în același sens. Pentru ionizarea atomilor va fi nevoie de o energie cu atît mai mică cu cît electronii de valență sînt mai depărtați de nucleu. În grupa I *A*, cea mai mică energie de ionizare o are cesiul (cu șase straturi electronice) și cea mai mare energie de ionizare o are litiul (cu două straturi electronice); nu s-a luat în discuție franciul deoarece este metal radioactiv. *Deci*, în grupă, *energia de ionizare scade de sus în jos.*

1.5.3. PROPRIETĂȚI PERIODICE. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1.5.3.1. VALENȚA

În interacția chimică atomii elementelor tind să realizeze pe ultimul strat o configurație stabilă de dublet ($1s^2$) sau de octet ($ns^2\,np^2$) adică o configurație de gaz rar (tab. 1.6.).

Tabelul 1.6

Proprietățile elementelor din perioada a treia

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elementul	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Configurația ultimului strat	$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$	$3s^23p^4$	$3s^23p^5$	$3s^23p^6$
Numărul e^- de valență	1	2	3	4	5	6	7	

Atomii pot realiza astfel de configurații fie prin *transfer de electroni (legături ionice)* fie prin *punere în comun de electroni (legături covalente).*

În tendința lor de a ajunge la configurația celui mai apropiat gaz rar din sistemul periodic, metalele cedează electronii de valență, devenind ioni pozitivi.

Astfel, litiul (grupa I *A*), cu un singur electron de valență în stratul 1 (*L*) (tab. 1. 6) poate ceda acest electron și devine ion pozitiv cu configu-

rația gazului rar precedent (He); deoarece litiul cedează un singur electron, este *monovalent:*

$$Li \xrightarrow{-e^-} Li^+$$

Natriul, din aceeași grupă, tot cu un electron de valență în ultimul strat 2(*M*) (tab. 1.6) prin cedarea acestui electron formează configurația de octet (configurația neonului): este tot monovalent ca și litiul. Celelalte metale din grupa I *A*: K, Rb, Cs, Fr, care au pe ultimul strat un electron de valență, sînt tot monovalente. Ele formează ioni cu sarcina +1.

Atomii elementelor grupei a II-a *A* au doi electroni de valență în ultimul strat (ns^2): ele pot realiza configurații stabile de octet (dublet) prin cedarea acestor doi electroni, sînt deci *divalente*. Astfel beriliul, elementul ce urmează după litiu în sistem, este divalent: valența doi se repetă apoi la magneziu, calciu, stronțiu, bariu, care se găsesc în aceeași grupă. Deci valența este o proprietate chimică periodică. Elementele aceleiași grupe au aceeași valență.

Metalele din grupa a III-a *A* participă la legături cu cei trei electroni de valență (ns^2np^1); ele sînt *trivalente.*

În cazul metalelor tranziționale, numărul grupei nu poate da indicații precise cu privire la valență.

Astfel, metalele grupei I *B* (Cu, Ag, Au) pot fi și *monovalente*, cînd cedează un electron din ultimul strat (ns^1), dar pot fi și *divalente* (Cu) sau *trivalente* (Au), cînd participă la valență și electroni din penultimul strat: $(n\text{-}1)\ d$.

Fierul divalent cedează doi electroni din substratul $4s$ iar fierul trivalent cedează trei electroni: doi electroni din substratul $4s$ și un electron din substratul $3d$.

Valența variabilă a metalelor tranziționale se explică deci prin faptul că la formarea legăturilor chimice participă atît electroni din substratul de tip s al ultimului strat, cît și electroni din substratul de tip d al penultimului strat.

Analizînd repartizarea electronilor la elementele grupei a VII-a *A* (halogenii) observăm că toate au șapte electroni pe ultimul strat (tab. 1.6).

Fluorul, care are șapte electroni în ultimpl strat ($2s^2\ 2p^5$) își formează configurație de octet (configurația neonului) prin acceptarea unui electron: este deci *monovalent.*

$$F \xrightarrow{+e^-} F^-$$

Ionul format are sarcina —1.

Clorul, tot cu 7 electroni pe ultimul strat ($3s^2\ 3p^5$) în reacție cu metalele, acceptă un electron: este ca și fluorul, *monovalent.*

$$Cl \xrightarrow{+e^-} Cl^-$$

Monovalenți sînt și ceilalți halogeni din grupa a VII-a: bromul și iodul.

Atomul de oxigen, din grupa a VI-a *A*, cu 6 electroni pe ultimul strat ($2s^2\ 2p^4$) formează configurație stabilă de octet acceptînd 2 electroni: este deci *divalent*. Sulful, elementul următor din grupa a VI-a poate accepta, de asemenea, doi electroni: este deci tot *divalent* ca și oxigenul. Observăm că și în grupele cu elemente nemetalice, valența se repetă periodic.

Elementele grupei a V-a, *A*, cu 5 electroni de valență pe ultimul strat ($ns^2\ np^3$) pot accepta 3 electroni manifestînd valența trei.

Deducem că nemetalele grupelor VII—V *A*, cînd formează legături ionice, acceptă 1, 2 sau 3 electroni și sînt *monovalente* (grupa a VII-a), *divalente* (grupa a

VI-a), *trivalente* (grupa a V-a): valența lor este dată de 8-*n* (*n* reprezintă numărul grupei din care face parte elementul).

● Scrieți formulele compușilor elementelor din perioada a 3-a cu hidrogenul și trageți concluzii asupra variației valenței față de hidrogen, în perioadă.

● Scrieți formulele oxizilor superiori ai elementelor din perioada a 3-a și trageți concluzii asupra variației valenței față de oxigen, în perioadă.

1.5.3.2. CARACTERUL ELECTROCHIMIC AL ELEMENTELOR

În lecția precedentă s-a arătat că atomii elementelor care au un număr mic de electroni în straturile exterioare (1,2,3 electroni), în tendința lor de a forma configurații stabile de gaz rar, cedează acești electroni, atomii lor rămîn cu un exces de sarcină pozitivă și devin *ioni pozitivi*. Aceste elemente care în procesele chimice cedează electroni transformîndu-se în ioni pozitivi, au *caracter electropozitiv* și sînt *metale*.

Atomii elementelor care au în stratul de valență mai mulți electroni (7,6,5 electroni) formează configurații stabile de octet, acceptînd 1,2,3 electroni; atomii respectivi dobîndind un surplus de sarcină negativă devin *ioni negativi*. Elementele care au afinitate pentru electroni și formează ioni negativi au *caracter electronegativ* și sînt *nemetale*.

Caracterul electrochimic (electropozitiv sau *electronegativ)* al unui element este determinat de *structura* lui atomică.

a) VARIAȚIA CARACTERULUI ELECTROCHIMIC ÎN PERIOADĂ

Cîteva din proprietățile elementelor din perioada a 3-a, (trecute în tabelul 1.6) pot fi puse în evidență prin experiențele următoare.

Demonstrații experimentale

1. Se scoate cu penseta o bucată de sodiu metalic din flaconul în care se păstrează (sub petrol). Se pune pe hîrtie de filtru și se taie cu un cuțit. Se observă că suprafața metalică strălucitoare a tăieturii proaspete își pierde rapid luciul. Care este explicația?
2. Se aruncă într-un cristalizor cu apă o bucată de sodiu de mărimea unui bob de mazăre; se acoperă cristalizorul cu o pîlnie. Se observă o reacție energică a sodiului cu apa. La soluția obținută în cristalizor se adaugă cîteva picături de turnesol. Ce mediu vă indică culoarea indicatorului?
În ce condiții a reacționat sodiul cu oxigenul din aer și cu apa?

Sodiul reacționează cu oxigenul și cu apa chiar la temperatură obișnuită; aceasta demonstrează că atomul de sodiu, cu un singur electron de valență pe ultimul strat ($3s^1$), se ionizează foarte ușor, avînd o energie de ionizare mică.

Sodiul este deci un element *puternic electropozitiv*, cu *caracter metalic accentuat*.

Activități independente.

1. Aprindeți o panglică de magneziu, ținînd-o cu un cleşte de ars în flacăra unui bec de gaz. Ce observați?
Dizolvați în apă pulberea albă rezultată la arderea magneziului în aer și puneți în evidență cu ajutorul turnesolului caracterul bazic al soluției. Observați culoarea comparativ cu cea din experiența demonstrativă 2.

2. Introduceți pulbere de magneziu într-o eprubetă cu apă. Observați vreun fenomen? Încălziți eprubeta pînă la fierberea apei. Ce observați? Scrieți ecuația care reprezintă reacția ce are loc. Cum a reacționat magneziul cu apa, comparativ cu sodiul? Explicați!

Magneziul a reacționat cu oxigenul și cu apa, la cald: el se ionizează (cedează electronii de valență) mai greu decît sodiul. Aceasta se explică prin faptul că pentru a smulge cei doi electroni de valență, ai magneziului, din ultimul strat ($3s^2$) se consumă o energie de ionizare mai mare decît în cazul sodiului: magneziul este deci un element cu *caracter electropozitiv (metalic) mai slab decît sodiul.*

Activitate independentă. Cu o spatulă luați pulbere de aluminiu și aruncați-o în flacăra unui bec. Scînteile produse se datoresc oxidării aluminiului. Cum s-a comportat aluminiul față de oxigen în comparație cu magneziul și cu sodiul?

Pentru a se oxida, aluminiul trebuie să aibă o suprafață de contact mai mare cu reactantul (pulbere) și să existe temperaturi ridicate. Aluminiul reacționează mai greu decît magneziul și sodiul, este *mai puțin electropozitiv*, decît acestea, deoarece pentru a se ioniza pozitiv, trebuie să cedeze toți trei electronii de valență ($3s^2$ $3p^1$).

În perioadă, ușurința cu care atomii formează ioni pozitivi scade de la stînga la dreapta: deci *caracterul electropozitiv* (metalic) *scade în perioadă de la stînga la dreapta*. Caracterul hidroxizilor variază în același sens.

Activități independente.

1. Observați culoarea soluției obținută prin reacția sodiului cu apa, după ce s-a adăugat fenolftaleină.
2. În eprubeta în care a avut loc reacția magneziului cu apa la cald, adăugați fenolftaleină. Ce culoare observați?
Culoarea roșie mai deschisă pentru reacția Mg cu apa se explică prin caracterul bazic mai slab al hidroxidului de magneziu, comparativ cu hidroxidul de sodiu.
3. Preparați hidroxid de aluminiu dintr-o sare de aluminiu ($AlCl_3$) și o bază solubilă ($NaOH$); o parte din precipitat tratați-l cu acid clorhidric, iar altă parte cu hidroxid de sodiu.

Din experiențele efectuate se desprind următoarele concluzii:

— precipitatul de $Al(OH)_3$ reacționează și cu acidul și cu baza;

— hidroxizii de felul hidroxidului de aluminiu care reacționează și cu acizii și cu bazele tari se numesc *hidroxizi amfoteri (amfoliți)*;

— hidroxidul de magneziu este o bază mai slabă decît hidroxidul de sodiu; hidroxidul de aluminiu este o bază mai slabă decît hidroxidul de sodiu și hidroxidul de magneziu. Tăria bazelor scade în perioadă de la stînga la dreapta, în același sens cu scăderea caracterului metalic.

Observațiile și concluziile experimentelor sînt trecute în tabelul 1.7.

Elementele care urmează după aluminiu au tendința de a-și completa octetul prin acceptare de electroni.

Siliciul, din grupa a IV-a A, are patru electroni de valență ($3s^2 3p^2$) și se ionizează greu: el formează de preferință configurații de gaz rar, prin *punere în comun de electroni.*

Fosforul, din grupa a V-a A, avînd cinci electroni de valență ($3s^2$ $3p^3$) acceptă în reacțiile cu metalele active trei electroni realizînd astfel configurația de octet pe ultimul strat; are caracter *electronegativ*, de nemetal.

Tabelul 1.7

Variația tăriei bazelor și caracterul metalic

Grupa principală	I	II	III
Elementul	Na	Mg	Al
Ușurința cu care cedează electroni și reacționează cu oxigenul și cu apa	scade →		
Hidroxizii	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$
Caracterul hidroxizilor	bază tare	bază mai slabă	amfolit
Tăria bazelor	scade →		
Caracterul metalic	scade →		

Sulful, din grupa a VI-a A, care are șase electroni de valență ($3s^2$ $3p^4$) acceptă doi electroni (mai ușor decît fosforul): sulful este deci mai electronegativ decît fosforul și siliciul.

Clorul, din grupa a VII-a A, are șapte electroni pe ultimul strat ($3s^2$ $3p^5$): el acceptă cu mare ușurință un electron pentru a forma octet. Deoarece clorul are afinitate mare pentru electroni, este elementul *cel mai electronegativ* din perioada a 3-a, are cel mai accentuat *caracter nemetalic.*

În perioadă *caracterul electronegativ (nemetalic)* al elementelor *crește de la stînga la dreapta;* în același sens crește tăria acizilor oxigenați superiori:

H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
acid foarte slab	acid slab	acid tare	acid foarte tare

crește tăria acizilor →

Examinarea caracterului chimic al elementelor din perioada a 4-a, arată că potasiul (grupa I A) se ionizează foarte ușor pozitiv (metal tipic), iar bromul (grupa a VII-a A) se ionizează ușor negativ (nemetal tipic). Deci caracterul metalic și nemetalic variază periodic.

Fiecare perioadă începe cu un metal puternic electropozitiv; caracterul electropozitiv (metalic) scade de la elementele grupei I A la elementele grupei a VII-a A și crește în același sens caracterul electronegativ (nemetalic).

Între elementele cu caracter metalic și elementele cu caracter nemetalic există o serie de elemente cu proprietăți intermediare numite *semimetale*, ca de exemplu: arseniul, stibiul, seleniul, telurul.

b) VARIAȚIA CARACTERULUI ELECTROCHIMIC ÎN GRUPĂ

Demonstrație experimentală

Într-un cristalizor cu apă se introduce o bucată de sodiu și în altul o bucată de potasiu. Se acoperă fiecare cristalizor cu o pîlnie de sticlă. În ambele cazuri se degajă hidrogen. În primul cristalizor, cu sodiu, hidrogenul poate fi aprins; în cristalizorul cu potasiu, hidrogenul degajat se aprinde de la sine. Deci potasiul reacționează cu apa mai energic decît sodiul.

Sodiul și potasiul, ambele metale din grupa I A au cîte un electron de valență pe care îl cedează pentru a forma configurații de octet; potasiul, care are patru straturi electronice, are raza atomică mai mare decît sodiul, cu trei straturi electronice.

Potasiul, cu electronul de valență mai depărtat de nucleu, îl cedează mai ușor, are energie de ionizare mai mică decît sodiul.

Concluzie: potasiul este mai electropozitiv decît sodiul.

Elementele vor ceda electronii de valență și vor forma ioni pozitivi cu atît mai ușor cu cît au raza atomică mai mare, deci cu cît energia lor de ionizare este mai mică.

Deoarece în grupe raza atomică crește de sus în jos, iar energia de ionizare scade în același sens, se desprind următoarele concluzii referitoare la variația caracterului electropozitiv (metalic) în grupă.

În grupele principale (A) caracterul metalic crește de sus în jos.

În grupele secundare (B) ușurința metalelor de a forma ioni pozitivi variază invers decît în grupele principale; astfel, de exemplu, cuprul formează mai ușor ioni pozitivi (are deci un caracter metalic mai pronunțat) decît argintul și aurul.

Activitate independentă. La 2 ml soluție de bromură de potasiu adăugați un volum egal de apă de clor. Care este culoarea soluției? Adăugați 1 ml de cloroform și agitați. Observați apariția bromului elementar prin culoarea brun-roșcată a soluției de brom în cloroform.

Explicație. Clorul a înlocuit ionul de brom din bromura de potasiu, conform ecuației:

$$Cl_2 + 2Br^- \xrightarrow{} Br_2 + 2Cl^- \quad (2e^- \text{ de la } Br^- \text{ la } Cl_2)$$

Se constată că atomii de clor formează ioni negativi mai ușor decît cei de brom. Aceasta se explică prin faptul că atomul de clor avînd raza mai mică decît atomul de brom acceptă mai ușor un electron pentru formarea octetului; clorul are caracter nemetalic mai accentuat decît bromul.

Iodul, cu raza atomică mai mare decît raza atomică a clorului și a bromului, acceptă mai greu un electron; iodul are caracter nemetalic mai slab decît bromul și clorul.

Concluzie. În grupă, *caracterul electronegativ (nemetalic) scade de sus în jos.* În consecință, elementele cu caracterul nemetalic cel mai pronunțat sînt așezate în sistem în dreapta, sus, iar cele cu caracterul metalic cel mai pronunțat, în partea stîngă, jos.

SUMAR

Totalitatea electronilor din jurul nucleului unui atom formează *învelișul electronic* al atomului. Electronii unui atom sînt dispuși în straturi și substraturi. Ocuparea cu electroni a straturilor și substraturilor se face în ordinea creșterii nivelelor de energie.

Succesiunea ocupării substraturilor unui strat este:

Electronii ultimului strat electronic (pentru elementele grupelor principale, A) determină valența, de aceea se numesc *electroni de valență*. Elementele tranziționale prezintă stări de valență diferite, deoarece participă la legătură atît electronii ultimului strat, cît și electronii din straturile interioare.

Elementele ai căror atomi acceptă electroni pentru formarea configurației de octet au *caracter nemetalic*.

Elementele ai căror atomi își formează configurație stabilă de octet prin cedare de electroni au *caracter metalic*.

În sistemul periodic caracterul metalic scade în perioadă de la grupa I A la grupa a VII-a A și în grupă crește de sus în jos; caracterul nemetalic crește în perioadă de la grupa I la grupa a VII-a A și scade în grupă de sus în jos.

ÎNTREBĂRI DE AUTOCONTROL

1) Care este elementul care are 7 electroni în stratul *N*?
2) Cîți electroni de valență are elementul cu configurația:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$$

3) Se dau următorii ioni: Li^+, Ca^{2+}, K^+, Al^{3+}, Mg^{2+}; care are raza ionică cea mai mare și de ce?
4) Care din configurațiile de mai jos corespund unor elemente din grupa a IV-a A?

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$

$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2$

5) Sînt identice configurațiile electronice ale clorului și potasiului în clorura de potasiu?
6) Alegeți răspunsurile corecte:
   A) Proprietăți periodice sînt:
      a) raza atomică, b) masa atomică, c) valența, d) numărul atomic.
   B) Cel mai accentuat caracter metalic îl are:
      a) aluminiul, b) litiul, c) bariul, d) beriliul.
   C) Cel mai accentuat caracter nemetalic îl are:
      a) siliciul, b) sulful, c) azotul, d) oxigenul.

EXERCIȚII

1. Scrieți simbolurile izotopilor uraniului cu Z = 92 și numerele de masă 234; 235; 238.
2. În elementul natural magneziu izotopii cu numărul de masă: 24, 25, 26 sînt în procent de 78%, 10,1%, 11,3%. Care este masa atomică a magneziului?
3. Se dă elementul cu Z = 33. Se cere:
   a) să se noteze configurația electronică,
   b) locul lui în sistem (grupa și perioada),
   c) numărul de straturi și substraturi.
4. Un element are următoarea configurație electronică:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1$$

   a) Care este numărul lui atomic?
   b) Cîți electroni are în învelișul electronic?
   c) Ce valență are?
5. Care este numărul de electroni ai atomilor care au:
   a) 4 electroni în substratul $3d$;

   b) 2 electroni în substratul $4p$;
   c) 6 electroni în substratul $5p$.
6. Care este elementul căruia îi lipsesc 3 electroni pentru a avea al treilea strat complet?
7. Ce fel de ioni formează atomii care au numerele de ordine:

$$Z = 20;\ Z = 17;\ Z = 31;\ Z = 35;\ Z = 55.$$

8. Care din ionii de mai jos au configurație de gaz inert:

$$Fe^{3+},\ K^+,\ Ba^{2+},\ Ge^{4+}, Cr^{3+},\ Cl^-,\ Zn^{2+}$$

9. Stabiliți numărul atomic al elementelor care pot forma ioni cu următoarea configurație electronică:

$$1s^2,\ 2s^2\ p^6,\ 3s^2\ p^6\ d^{10}.$$

10. Aranjați în ordinea creșterii caracterului nemetalic următoarele elemente:

I, P, C, O, Br, S, F.

11. Cum variază caracterul metalic la următoarele elemente? Aranjați-le în ordinea creșterii acestui caracter!

Mg, K, Al, Ca, Li, Cs.

12. Comparați caracterul chimic al bariului și sulfului, în funcție de structura lor atomică.
13. Explicați de ce azotul este nemetal și bismutul metal, deși amîndouă se află în aceeași grupă a sistemului periodic?
14. Ce caracter chimic are siliciul, comparativ cu plumbul?

2.

LEGĂTURI CHIMICE

2. 1. NOŢIUNI INTRODUCTIVE

Studiul chimiei a arătat că substanţele diferă între ele prin proprietăţiile lor.

Proprietăţile substanţelor sînt determinate de natura particulelor ce le compun (atomi, ioni, molecule), de modul cum sînt aranjate aceste particule, precum şi de natura legăturilor ce se stabilesc între ele.

Substanţele pot exista în patru stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă şi plasmă, în funcţie de condiţiile de temperatură şi presiune.

De exemplu, un bloc de gheaţă, dacă este atins cu o bară de metal încălzită (fig. 2.1), se transformă mai întîi în apă lichidă şi apoi în vapori de apă. Gheaţa, apa şi vaporii de apă sînt cele trei stări de agregare ale aceleiaşi substanţe, apa (H_2O).

Transformarea gheţii în apă şi apoi în vapori s-a făcut sub acţiunea căldurii. Răcirea vaporilor de apă va determina condensarea acestora în lichid, iar apoi solidificarea lor.

La fel ca apa, şi celelalte substanţe chimice se pot găsi, în funcţie de condiţii (temperatură, presiune), în oricare din cele trei stări de agregare. Astfel, un metal solid, fierul, poate trece, în funcţie de temperatura la care îl încălzim, în stare lichidă sau în vapori. Dioxidul de carbon, care la temperatura obişnuită este gaz, prin comprimare şi răcire poate fi transformat în dioxid de carbon solid (zăpadă carbonică).

Există şi substanţe care nu pot trece prin toate stările de agregare. Astfel, carbonatul de calciu nu poate fi practic obţinut în stare lichidă sau gazoasă, deoarece prin încălzire se descompune în oxid de calciu şi dioxid de carbon, înainte de a atinge punctul de topire sau de evaporare.

Starea de agregare a unei substanţe este determinată de doi factori opuşi: tendinţa de aglomerare a particulelor şi tendinţa de mişcare a acestora.

Tendinţa de aglomerare depinde de tăria forţelor de atracţie existente între particule, iar acestea, la rîndul lor, depind de natura particulelor şi de distanţele dintre ele.

Fig. 2.1. Apa în cele trei stări de agregare.

Tendinţa de mişcare se datorează energiei de mişcare pe care o posedă particulele. Cu cît energia cinetică este mai mică, cu atît particulele sînt mai strîns unite între ele, predomină atracţia dintre ele; cu cît energia cinetică este mai mare, particulele vor fi mai slab legate, se vor putea mişca, deci vor fi mobile.

Starea solidă. În stare solidă, particulele din care sînt constituite substanţele (atomii, ionii sau moleculele) sînt strîns unite între ele, prin forţe de atracţie puternice, fiind imobilizate în

poziţii fixe unele faţă de altele, într-un aranjament compact. Distanţele între particule sînt mici, acestea nu se pot deplasa liber, pot însă să oscileze în jurul unor poziţii fixe.

Solidele au formă proprie şi volum determinat.

Starea lichidă. Cînd o substanţă trece din stare solidă în stare lichidă, particulele îşi modifică mişcările de vibraţie în mişcări de translaţie. Forţele de atracţie între particule sînt mai slabe, distanţele mai mari. Energia cinetică a particulelor unui lichid este mai mare ca a particulelor unui solid, de aceea particulele lichidului sînt mobile.

Lichidele n-au formă proprie, dar au volum propriu.

Starea gazoasă. În starea gazoasă energia cinetică a particulelor este mare, distanţele între particule sînt mari, iar forţele de atracţie dintre acestea sînt slabe.

Particulele gazelor se mişcă liber, ocupînd tot spaţiul ce le stă la dispoziţie. Gazele nu au nici formă şi nici volum propriu.

În figura 2.2 este redată aranjarea particulelor în cele trei stări de agregare a materiei.

De cele mai multe ori cele trei stări nu se află izolate unele de altele, ci coexistă. De exemplu, deasupra unui lichid se găsesc întotdeauna vapori; chiar şi deasupra unui solid pot exista vapori (iod, naftalină, gheaţă).

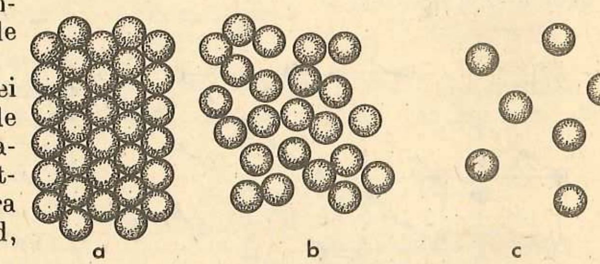


Fig. 2.2. Aranjarea particulelor în cele trei stări de agregare.

La punctul de topire coexistă starea solidă şi starea lichidă. De exemplu, o bucată de gheaţă şi apa în care este pusă coexistă în echilibrul termic. În situaţia aceasta s-a stabilit *echilibrul de stare*.

Plasma. Este cea de a patra stare de agregare a materiei. Plasma este un gaz ionizat, în a cărui unitate de volum numărul ionilor pozitivi este egal sau aproape egal cu cel al ionilor negativi. Plasma reprezintă cea mai răspîndită formă de existenţă a materiei, alcătuind 99% din întregul Univers. Stelele, nebuloasele, ionosfera, fulgerele şi flăcările sînt formate din plasmă.

În tehnica actuală există o serie de aplicaţii ale plasmei, ca de exemplu *plasmatronul*, utilizat în sudura autogenă a metalelor, *generatorul de curent magnetohidrodinamic* etc.

2.2. SUBSTANŢE CRISTALINE. CRISTALE. REŢELE CRISTALINE

Particulele care intră în structura corpurilor solide (ioni, atomi, molecule) sînt aranjate, în marea majoritate a cazurilor, într-o anumită ordine. Substanţele care prezintă această aranjare ordonată a particulelor se numesc *cristaline*.

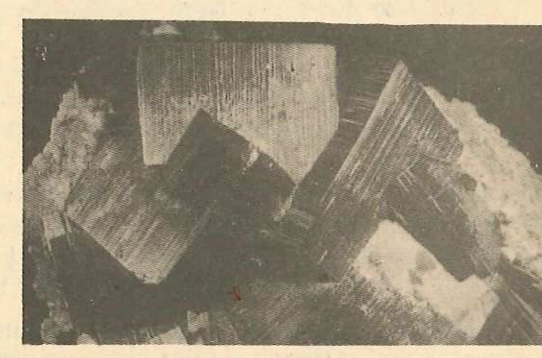


Fig. 2.3. Cristale de pirită.

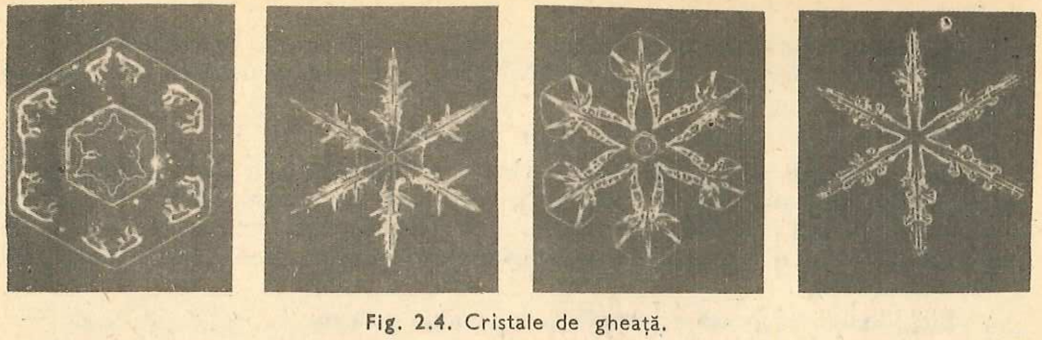


Fig. 2.4. Cristale de gheață.

Substanțele cristaline sînt formate din cristale de diferite mărimi care se pot vedea cu ochiul liber (fig. 2.3) sau la microscop (fig. 2.4).

Știința care se ocupă cu studiul cristalelor se numește *cristalografie.*

Cristalele sînt limitate de fețe plane, muchii și colțuri, care determină o formă geometrică spațială.

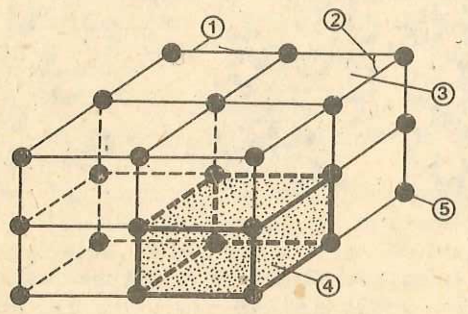


Fig. 2.5. Structura unui cristal: 1 — muchie; 2 — colț; 3 — plan; 4 — celulă elementară; 5 — particulă.

Aranjamentul ordonat al particulelor într-o rețea geometrică regulată formează o *rețea cristalină.* Cea mai mică unitate structurală care, prin repetare, duce la construirea unei rețele cristaline, se numește *celulă elementară.*

De exemplu, cristalul de clorură de sodiu are ca celulă elementară un cub (fig. 2.5).

După natura particulelor ce alcătuiesc rețeaua cristalină și după tipul de legături dintre particule, se disting patru tipuri de rețele: *ionice*, *atomice*, *metalice* și *moleculare.*

Stabilitatea acestor rețele depinde de natura interacțiunilor dintre particule.

Particulele care alcătuiesc *rețelele ionice*, *atomice* și *metalice* se unesc prin legături chimice puternice; în *rețelele moleculare* interacțiile de natură fizică dintre particule (molecule sau gaze rare) sînt mai slabe.

Legăturile chimice sînt interacții care se exercită între atomii elementelor care se unesc prin intermediul electronilor de valență și care conduc la formarea de substanțe chimice.

Se cunosc mai multe tipuri de legături chimice, redate în schema ce urmează:

Legături chimice
- ionice
- covalente
  - simple
    - nepolare
    - polare
  - multiple
    - omogene
    - neomogene
  - coordinative
- metalice

2.3. LEGĂTURA IONICĂ. REȚELE IONICE

Chimistul german W. K o s s e l a explicat legătura ionică pe baza *transferului de electroni* de la atomii elementelor cu caracter electropozitiv la atomii elementelor cu caracter electronegativ.

Acest tip de legătură se întîlnește deci la compușii formați din elemente cu caracter chimic opus: un metal (capabil să cedeze electroni) și un nemetal (capabil să accepte electroni).

În reacția sodiului cu clorul fiecare atom tinde să-și formeze configurația stabilă a gazului rar cel mai apropiat:

— atomul de sodiu cedează electronul de pe ultimul strat și devine ion pozitiv de sodiu:

$$\underset{\substack{1s^22s^22p^63s^1 \\ \text{atom}}}{Na} \xrightarrow{-e^-} \underset{\substack{1s^22s^22p^6 \\ \text{ion pozitiv}}}{Na^+}$$

— atomul de clor acceptă un electron și devine ion negativ de clor.

$$\underset{\substack{1s^22s^22p^63s^23p^5 \\ \text{atom}}}{Cl} \xrightarrow{+e^-} \underset{\substack{1s^22s^22p^63s^23p^6 \\ \text{ion negativ}}}{Cl^-}$$

Cei doi ioni de semn contrar Na^+ și Cl^- se atrag datorită forțelor electrostatice și formează compusul ionic clorură de sodiu. În acest caz are loc un transfer de electroni de la sodiu la clor:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Na^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^- \xrightarrow[\text{electrostatice}]{\text{forțe}} Na^+Cl^-$$

Într-un oxid de metal cu legătură ionică, atomii metalului cedează electronii de valență atomilor de oxigen:

$$Ca: + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \longrightarrow Ca^{2+} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{2-} \xrightarrow[\text{electrostatice}]{\text{forțe}} Ca^{2+}O^{2-}$$

La hidroxizi, forțele electrostatice determină atracția dintre ionii metalului și ionii de hidroxil (HO^-):

$$K\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H \longrightarrow K^+ + H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^- \xrightarrow[\text{electrostatice}]{\text{forțe}} K^+OH^-$$

Prin legături ionice se formează sărurile, unii oxizi bazici și cei mai mulți hidroxizi.

Majoritatea substanțelor formate din ioni se prezintă sub formă de cristale ionice. Unul din cele mai cunoscute cristale ionice este cristalul de clorură de sodiu. Clorura de sodiu, NaCl (sarea de bucătărie) (fig. 2.6), cristalizează într-o rețea cubică, în nodurile căreia se găsesc ioni de Na^+ care alternează cu ioni de Cl^- (fig. 2.7). (În realitate ionii sînt mult mai apropiați, determinînd o structură compactă, ca în figura 2.8).

Fiecare ion de Na^+ este înconjurat de 6 ioni de Cl^- și fiecare ion de Cl^- de alți 6 ioni de Na^+; raportul dintre numărul ionilor cu sarcini de semn contrar este 1 : 1, astfel că în ansamblu cristalul este neutru din punct de vedere electric.

Rețele de același tip cu NaCl au următorii compuși: NaF, KBr, NaI, MgO, AgCl, CaS etc.

Substanțele ionice de forma clorurii de calciu ($CaCl_2$), cu cei doi ioni cu sarcini neegale, au o structură cristalină mai complicată, dar perfect ordonată. În ansam-

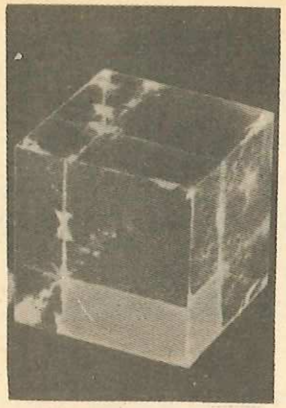


Fig. 2.6. Cristal de clorură de sodiu.

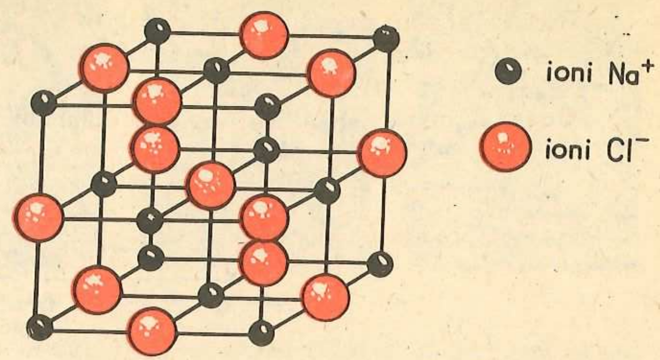


Fig. 2.7. Structura cristalului de NaCl.

blu, cristalul ionic are un număr de ioni pozitivi a căror sarcină este neutralizată de sarcina ionilor negativi. *Substanțele ionice nu sînt constituite deci din molecule*; formula compușilor ionici indică raportul dintre ionii de semn contrar din rețea și nu reprezintă o moleculă, ca în cazul compușilor covalenți. De exemplu, formula $CaCl_2$ indică faptul că în cristal cele două sarcini pozitive ale ionului Ca^{2+} sînt neutralizate de două sarcini negative, ale celor doi ioni de Cl^-, încît cristalul apare neutru din punct de vedere electric.

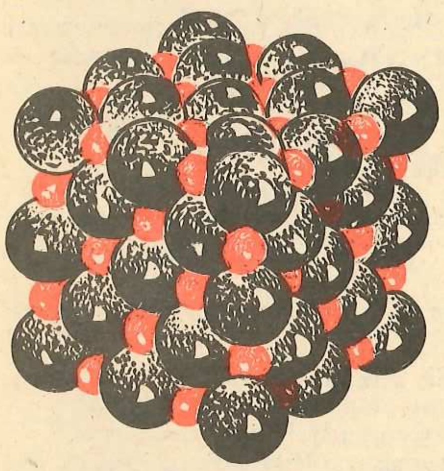


Fig. 2.8. Structura compactă a cristalului de NaCl.

Există rețele formate și din ioni poliatomici sau ioni complecși. Acestea nu diferă, în principiu, de cele prezentate mai înainte.

Ionii poliatomici de tipul NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, HO^- sînt formați din mai mulți atomi uniți prin covalențe; în rețeaua cristalină, ionii poliatomici sînt legați și ei de alți ioni, de semn contrar, prin forțe de natură electrostatică. Astfel de cristale formează: $NH_4^+Cl^-$, $Ag^+NO_3^-$, $Ca^{2+}SO_4^{2-}$, Na^+OH^-.

PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR IONICE

Starea de agregare. La temperatură obișnuită substanțele ionice sînt solide.

Punctul de topire. Legătura ionică este o legătură relativ puternică; pentru a rupe o legătură ce se stabilește între ioni de semn contrar, este necesară o cantitate mare de energie. Din această cauză compușii ionici au puncte de topire și de fierbere ridicate. Cu cît forța de atracție dintre ioni este mai puternică, cu atît punctul de topire al substanței este mai ridicat.

Tăria legăturii ionice, deci și valoarea punctului de topire, crește cu diferența dintre caracterul electrochimic al elementelor. De ex:

Substanța	NaF	NaCl	NaBr
Punct de topire	992°C	801°C	740°C

← crește

Punctul de topire (stabilitatea cristalului) depinde și de sarcina ionilor; astfel punctul de topire crește cu valența ionului pozitiv, ca în cazul următorilor compuși:

Substanța	NaF	MgF_2	AlF_3
Punct de topire	992°C	1266°C	1990°C

crește →

Comportarea la lovire. Sub acțiunea unei forțe exterioare, prin lovire, un cristal ionic se sfărîmă în cristale mai mici; este *casant*. Aceasta se explică prin faptul că sub acțiunea unei forțe exterioare, planele de ioni se deplasează astfel încît la un moment dat ionii de același semn din plane vecine se apropie mult unii de alții, iau naștere forțe de respingere, care duc la spargerea cristalului în fragmente mai mici (fig. 2.9).

Solubilitatea. Substanțele ionice sînt solubile în solvenți polari, cum este apa.

Conductibilitatea electrică. În stare solidă ionii ocupă poziții fixe în cristal. Aceste poziții sînt determinate de legătura electrovalentă, care este o legătură puternică. Din acest motiv, sub acțiunea cîmpului electric ionii nu se deplasează, curentul nu trece prin cristale. În topitură sau în soluție, ionii părăsesc pozițiile fixe din cristal, devin mobili, se mișcă liber și se pot deplasa spre electrozi; astfel devine posibilă trecerea curentului electric.

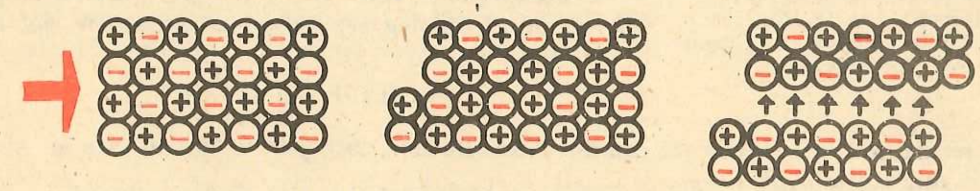


Fig. 2.9. Sfărîmarea unui cristal ionic, prin lovire.

2.4. LEGĂTURA COVALENTĂ

2.4.1. LEGĂTURA COVALENTĂ NEPOLARĂ ȘI POLARĂ

Chimistul G. N. Lewis a elaborat fundamentele teoriei electronice a legăturii covalente.

La formarea moleculelor, atomii pun în comun electronii necuplați din stratul de valență, realizînd legături covalente, rigide și orientate în spațiu.

Legătura covalentă nepolară. În cazul moleculelor diatomice de gaze cu atomi identici: H_2, O_2, Cl_2, N_2 se realizează legături covalente nepolare.

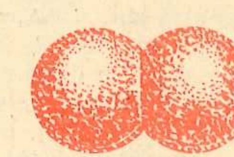


Fig. 2.10. Modelul spațial al moleculei de hidrogen.

Molecula diatomică de hidrogen, al cărei model spațial este reprezentat în figura 2.10 se formează prin legătură covalentă nepolară.

Atomul de hidrogen are în orbitalul 1*s* un singur electron necuplat; doi atomi de hidrogen care au electroni de spin opus, pun în comun fiecare cîte un electron realizîndu-se o covalență printr-un dublet comun de electroni:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H$$

[↑] [↓] [↑↓]

Formarea moleculelor de hidrogen se datorește întrepătrunderii orbitalilor *s* ai celor doi atomi, reprezentată schematic în figura 2.11. În procesul de unire al celor doi atomi de hidrogen, cei doi orbitali atomici (1 *s*) se întrepătrund și se

Fig. 2.11. Formarea unei legături covalente din doi orbitali s.

contopesc într-un *orbital molecular de legătură*, care învăluie ambele nuclee și care conține cei doi electroni comuni (fig. 2.12).

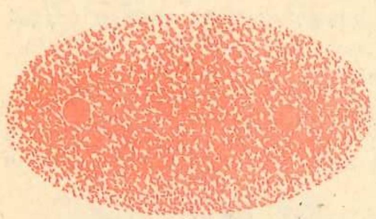


Fig. 2.12. Orbitalul molecular al hidrogenului.

Un orbital molecular conține totdeauna doi electroni de spin opus puși în comun de către doi atomi identici sau diferiți.

Cu cît întrepătrunderea orbitalilor atomici este mai mare, cu atît legătura e mai puternică.

Cei doi electroni puși în comun (dubletul comun) se reprezintă grafic printr-o linie ce unește cei doi atomi legați; în cazul moleculei de hidrogen:

H : H sau H — H

Molecula de clor se formează din doi atomi de clor, care pun în comun cîte un electron din orbitalii de tip *p*;

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot\cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \text{ sau } Cl—Cl; \ Cl_2$$

Fiecare atom de clor se leagă cu o singură covalență de celălalt atom; clorul, ca și hidrogenul, este monocovalent.

Atomii se pot uni și prin mai multe covalențe (legături multiple); de exemplu, în molecula de azot cei doi atomi de azot pun în comun cîte trei electroni (electronii necuplați din stratul de valență); atomii de azot se unesc deci prin trei dublete comune, trei covalențe:

$$:\dot{N}\cdot + \cdot\dot{N}: \longrightarrow :N\,\vdots\vdots\,N: \text{ sau } N\equiv N; \ N_2$$

Deoarece în cazul moleculelor diatomice (H_2, Cl_2, N_2), atomii care participă la legătură sînt identici, dubletul comun de electroni aparține în egală măsură celor doi atomi. Aceasta înseamnă că densitatea norului electronic este distribuită simetric între cele două nuclee. Se realizează o *legătură covalentă nepolară* și moleculele rezultate sînt nepolare. Tot molecule nepolare formează și unele substanțe care prezintă o simetrie geometrică a moleculei (de exemplu; CH_4, CCl_4, CO_2).

Legătura covalentă polară. Cînd legătura se formează între atomi diferiți (HF, HCl, H_2O, NH_3) atomul mai electronegativ atrage mai puternic electronii puși în comun și îi menține mai aproape de nucleul său; densitatea norului electronic al orbitalului molecular este mai mare în apropierea acestui atom. Ia naștere o *legătură covalentă polară*; molecula este alungită, are doi poli și se numește *moleculă polară (dipol)*.

În cazul moleculei de acid fluorhidric:

$$H:\ddot{\underset{..}{F}}: \qquad H—F$$

cei doi atomi cu cîte un electron necuplat pun în comun cîte un electron, unindu-se printr-o covalență. Fluorul, care este mai electronegativ decît hidrogenul, atrage spre el electronii comuni, astfel că orbitalul molecular de legătură are densitatea mai mare spre atomul de fluor (fig. 2.13, *a*).

Fig. 2.13.
a — Orbitalul de leăgtură la formarea acidului fluorhidric; *b* — Notarea unui dipol.

Deoarece atomul de fluor este parțial încărcat negativ, se poate considera că la el se află un pol negativ (—). La celălalt atom (H), care atrage mai slab electronii, rămîne un deficit de electroni: la el se află deci polul pozitiv (+). Molecula rezultată este deci un dipol (fig. 2.13, *b*).

Întrucît electronii puși în comun nu sînt complet deplasați la atomul cu caracter electronegativ (ceea ce ar corespunde unei ionizări), sarcinile care apar în dipol nu au valoare întreagă, ci fracționară; pentru a se nota astfel de sarcini se folosește notația δ + și δ— (δ — litera grecească delta).

Datorită deplasării electronilor, legătura covalentă polară are un caracter parțial ionic. Se poate spune că legătura polară este intermediară între legătura covalentă nepolară și legătura ionică. De exemplu:

F — F legătură covalentă nepolară

$\overset{\delta+}{H} — \overset{\delta-}{F}$ legătură covalentă polară

Na^+ F^- legătură ionică

Molecula este cu atît mai polară cu cît diferența dintre caracterul nemetalic și metalic al elementelor, care se leagă, este mai mare. Dintre hidracizii halogenilor, molecula cea mai polară o are HF, deoarece fluorul are caracterul cel mai electronegativ din grupă

HF
HCl
HBr
HI

↑ crește polaritatea moleculei

● Aranjați următoarele hidruri în ordinea creșterii polarității moleculei

H_2O, HF, H_2S, CH_4, NH_3.

Molecula apei este un dipol care poate fi reprezentat ca în figura 2.14. Datorită polarității moleculei, apa are proprietatea de a fi un bun solvent al substanțelor ionice și al compușilor polari. În schimb, apa nu poate dizolva compuși cu molecule nepolare.

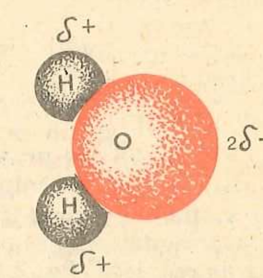


Fig. 2.14. Modelul spațial al dipolului apei.

2.4.2. REȚELE COVALENTE (ATOMICE)

Substanțele solide care formează rețele atomice au în nodurile rețelelor atomi uniți între ei prin legături covalente.

Legăturile covalente se realizează prin punere în comun de electroni, astfel încît fiecare atom își formează configurație stabilă de octet (excepție atomul de hidrogen, care formează dublet).

Astfel, în cazul cristalului de *diamant*, format din atomi de carbon, atomii din rețea se unesc prin legături covalente; fiecare atom de carbon pune în comun cei patru electroni de valență cu alți patru atomi vecini. Celula elementară a diamantului este un cub (fig. 2.15, *a*); cele patru covalențe ale atomului de carbon sînt orientate în spațiu formînd unghiuri de 109°28', realizîndu-se astfel o înconjurare tetraedrică (fig. 2.16).

Legăturile covalente sînt orientate deci în spațiu, sînt rigide și mai puternice decît legăturile ionice; aceste caracteristici explică proprietățile substanțelor constituite din rețele atomice: duritate mare, puncte de topire ridicate, insolubilitate în apă și în alți solvenți, rău conducătoare de căldură și electricitate etc.

Pentru exemplificare, se dau cîteva *proprietăți ale diamantului:*
— punct de topire ridicat (peste 3500°C);
— duritate foarte mare (10 în scara *Mohs*);
— densitate mare (3, 5 g/cm^3);
— nu conduce căldura și nici curentul electric;
— insolubil în apă, alcool, sulfură de carbon etc.;
— reactivitate chimică mică.

O altă formă cristalină sub care se prezintă carbonul, este *grafitul.*

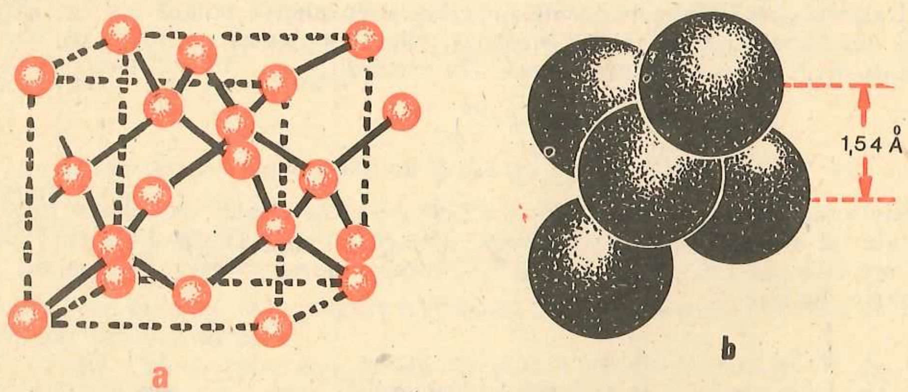


Fig. 2.15.
a — Rețeaua atomică a diamantului; *b* — Modul de legare a atomilor de carbon în diamant.

Grafitul are un tip special de rețea atomică, numită *rețea stratificată*. Rețeaua stratificată a grafitului este o rețea atomică hexagonală formată din plane paralele de atomi de carbon (fig. 2.16).

S-a determinat că atomii de carbon dintr-un plan ocupă colțurile unor hexagoane regulate (fig. 2.16, *a*) și, fiecare atom se leagă covalent de alți trei atomi de carbon, unul dintre electronii de valență rămînînd liber și mobil. Între atomii de carbon din același plan se manifestă legături covalente puternice, în timp ce între atomii de carbon situați în plane paralele suprapuse, legăturile sînt mult mai slabe.

Proprietățile grafitului sînt determinate de această structură cristalină:
— duritate mică (1 în scara lui M o h s) din cauza distanțelor mari și forțelor de legătură slabe dintre straturi;
— densitate mai mică decît a diamantului (2,2 g/cm^3);
— lasă urme pe hîrtie și clivează deoarece între planele paralele forțele de legătură sînt slabe și este posibilă alunecarea planelor;
— conduce curentul electric datorită electronilor liberi mobili existenți în planurile cu cicluri hexagonale;
— reactivitate mai mare decît diamantul.

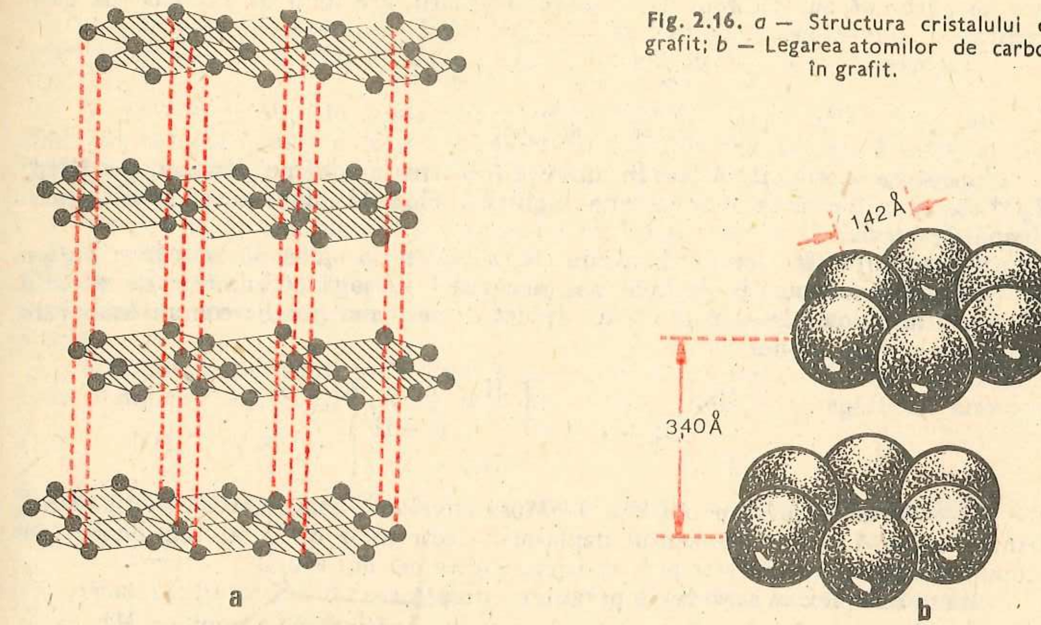


Fig. 2.16. *a* — Structura cristalului de grafit; *b* — Legarea atomilor de carbon în grafit.

Diamantul și grafitul sînt substanțe formate din aceeași specie de atomi (de carbon), dispuși însă în mod diferit în rețeaua cristalină. Acest aranjament diferit al atomilor în cristal conferă proprietăți diferite substanțelor respective.

Caracteristica unor elemente de a exista în două sau mai multe forme (modificații), cu proprietăți diferite, se numește *alotropie*; cele două modificații se numesc *forme alotropice.*

În cazul de față (diamant-grafit), alotropia se datorește formei diferite de cristalizare.

La alte substanțe alotropia este determinată de numărul diferit de atomi în moleculă. De exemplu: oxigenul cu molecula diatomică (O_2) și ozonul cu molecula triatomică (O_3) sînt forme alotropice ale elementului oxigen.

Siliciul formează rețea cristalină atomică asemănătoare diamantului.

În rețeaua cubică, fiecare atom de siliciu pune în comun cei patru electroni de valență cu patru atomi de siliciu dispuși tetraedric în jurul lui. Deoarece cristalul de siliciu nu are electroni liberi în rețea, nu conduce curentul electric. Prin încălzire sau prin bombardare cu particule elementare (protoni, neutroni) siliciul devine conductor electric; el face parte dintre *semiconductori.* Siliciul poate să devină conductor electric și prin introducerea în rețeaua sa cristalină a unor mici adaosuri (urme) de atomi ai unor elemente pentavalente (P, As, Bi) sau trivalente (B, Al, Ga). Aceeași proprietate o are și cristalul de germaniu care se numără printre semiconductori.

Semiconductorii se folosesc în electronică pentru confecționarea de tranzistori' care reduc dimensiunile aparatelor electronice (radio, televizoare, mașini de calcul).

2.4.3. LEGĂTURA COVALENTĂ COORDINATIVĂ. COMPLECȘI

Legătura covalentă coordinativă este un caz particular al legăturii covalente. Punerea în comun de electroni se face de către un singur atom, care posedă dublete neparticipante și care funcționează ca un atom *donor* de electroni; celălalt atom,

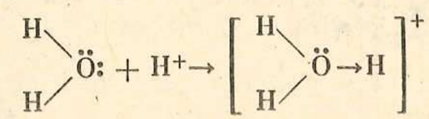
care nu participă cu electroni la formarea legăturii, are rolul de *acceptor* de electroni:

$$A: + B \rightarrow A:B$$

Atom donor — Atom acceptor

Legătura coordinativă este întîlnită la formarea ionilor poliatomici, ca: NH_4^+, H_3O^+ etc. și la formarea unei clase de combinații chimice importante, numită *combinații complexe*.

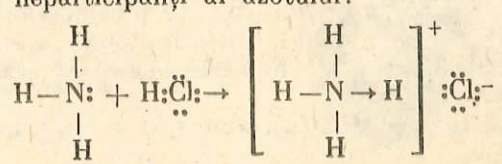
În cazul formării ionului hidroniu (H_3O^+) dintre o moleculă de apă și un ion H^+ (proton), ionul pozitiv de hidrogen (acceptor) se leagă coordinativ de atomul de oxigen din molecula apei printr-un dublet de electroni pus în comun numai de atomul de oxigen (donor):



În scrierea formulelor chimice, legătura covalentă coordinativă se reprezintă printr-o săgeată care indică sensul deplasării electronilor de la atomul donor spre atomul acceptor, pentru a fi puși în comun între cei doi atomi.

Ionul complex se scrie între paranteze drepte.

Ionul amoniu NH_4^+ se formează prin legarea coordinativă a unui ion H^+, cedat de un acid, la atomul de azot din NH_3; la stabilirea legăturii chimice ia parte numai dubletul de electroni neparticipanți ai azotului:



Sarcina pozitivă a protonului se distribuie în interiorul ionului poliatomic.

Deci, în ionul amoniu NH_4^+ există 3 legături covalente simple, N—H, și o legătură covalentă coordinativă, N→H.

COMBINAȚII COMPLEXE

Activități independente

1. Într-o eprubetă cu 1—2 cm³ de soluție de $CuSO_4$ 0,1 *M* turnați cîteva picături de soluție de NaOH 1*M*. Se formează un precipitat albastru, gelatinos de hidroxid de cupru. Se adaugă în picături, soluție de NH_3 1*M*, agitînd eprubeta. Se observă dispariția precipitatului și colorarea soluției în albastru intens, datorită formării combinației complexe hidroxidul de tetraaminocupru (II).

2. Într-o eprubetă cu 1—2 cm³ de soluție de clorură de fier (III) $FeCl_3$ 0,1*M* turnați cîteva picături de HCl concentrat. Observați modificarea culorii soluției. În urma reacției s-a format combinația complexă, acidul tetracloroferic.

O combinație complexă este formată dintr-un *ion metalic (ion central)* de care sînt legați prin legături covalente coordinative *molecule*, sau *ioni (liganzi)*.

Numărul liganzilor legați coordinativ de ionul central se numește *număr de coordinație*.

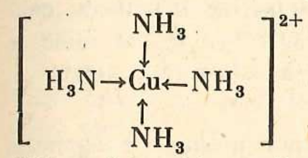
Liganzii pot fi:

— *molecule*, de exemplu: H_2O, NH_3, CO etc. În acest caz sarcina electrică a ionului complex va fi dată de sarcina pozitivă a ionului metalic; de exemplu: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;

— *ioni negativi*, de exemplu: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, HO^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc. În acest caz sarcina ionului complex se calculează făcînd suma algebrică între sarcina pozitivă a ionului metalic și produsul dintre numărul de liganzi și sarcina negativă a ligandului, de exemplu: $[FeCl]^{2+}$, $[FeCl_2]^+$, $[FeCl_4]^-$.

Pentru ca un ion metalic să formeze combinații complexe, trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să aibă un volum ionic mic și să posede orbitali liberi în care să poată accepta electronii neparticipanți ai ligandului, stabilindu-se astfel legături covalente coordinative între ionul central și atomul de nemetal din ligand.

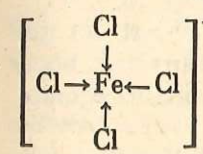
În prima experiență, ionul Cu^{2+} a coordinat 4 molecule de NH_3 formîndu-se ionul complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, care se poate scrie, evidențiind legăturile chimice:



; sarcina 2+ a ionului complex este neutralizată de 2 ioni HO^- existenți în mediul de reacție. Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$
$$Cu(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

În a doua experiență, ionul Fe^{3+} a coordinat 4 ioni Cl^-, formîndu-se ionul complex $[FeCl_4]^-$, care se poate scrie, evidențiind legăturile chimice:



; sarcina 1 — a ionului complex este neutralizată de ioni H^+ (în realitate, protoni hidratați H_3O^+) existenți în soluție datorită ionizării acidului clorhidric. Ecuația reacției care a avut loc este:

$$FeCl_3 + HCl \rightarrow H[FeCl_4]$$

La stabilirea denumirii unei combinații complexe se iau în considerare:

— clasa de compuși din care face parte combinația complexă: acid, hidroxid, sare;

— numărul de coordinare;

— numele ligandului;

— numele ionului central;

— numele ionului care neutralizează sarcina ionului central și numărul acestor ioni.

Totdeauna se denumește mai întîi ionul cu sarcina negativă și apoi cel cu sarcina pozitivă, legați prin prepoziția „de", deși în scrierea formulei chimice a combinației complexe ordinea este inversă. Exemple:

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	hidroxid de tetraaminocupru (II)
$[Ag(NH_3)_2]NO_3$	azotat de diaminoargint (I)
$Na[Al(OH)_4]$	tetrahidroxoaluminat de sodiu
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	triclorură de hexaaminocobalt (III)

2.5. LEGĂTURA METALICĂ. REŢELE METALICE

Prin metode fizice moderne s-a constatat că metalele au structură cristalină. Majoritatea metalelor cristalizează astfel, încît fiecare atom să fie înconjurat de numărul maxim de atomi pe care îi permite geometria cristalului, iar întreg ansamblul său să ocupe cel mai mic volum posibil. Astfel, în cristalele compacte ale multor metale, fiecare atom este înconjurat, în imediată vecinătate, de alţi 12 atomi; în cristalele unui număr redus de metale, fiecare atom este înconjurat de 8 atomi vecini.

Majoritatea metalelor formează trei tipuri de reţele cristaline.

a) Reţele cubice centrate intern; în reţea, atomii metalului ocupă vîrfurile şi centrul spaţial al unui cub, încît fiecare atom este înconjurat de alţi opt atomi. Astfel de reţele au: litiul, sodiul, bariul, cromul etc.

b) Reţele cubice cu feţe centrate, în care atomii sînt dispuşi în vîrfurile şi centrele feţelor unui cub; această reţea corespunde la o structură compactă, fiecare atom fiind înconjurat de 12 atomi. Reţele de acest tip au: aluminiul, argintul, aurul etc.

c) Reţele hexagonale, în care atomii ocupă vîrfurile unor prisme hexagonale, un atom metalic este învecinat cu alţi 12 atomi. Astfel cristalizează magneziul, zincul etc.

Unele metale se găsesc în mai multe forme cristaline (forme alotropice) prezentînd fenomenul de *polimorfism.* De exemplu fierul, pînă la temperatura de 906°C, are o reţea cubică centrată intern (fier alfa) şi între 906—1 401°C are o structură compactă, cubică cu feţe centrate (fier gamma).

La solidificarea topiturii unui metal, cristalizarea începe concomitent din mai multe puncte, numite *centre de cristalizare.* Cristalele cresc în toate direcţiile libere pînă întîlnesc alte cristale vecine; astfel rezultă microcristale cu forme neregulate, numite *cristalite.*

Metalele uzuale sînt, în general, conglomerate de asemenea cristalite, orientate în direcţii diferite; deci metalele au o structură *policristalină.*

Această structură se poate pune în evidenţă tratînd suprafaţa unui metal cu un acid; cristalitele fiind dizolvate cu viteze inegale, suprafaţa observată la microscop metalografic apare ca un mozaic (fig. 2.17).

Fig. 2.17. Cristalite cu orientări deosebite.

Prin tratamente termice şi mecanice se pot imprima metalelor proprietăţile potrivite scopului urmărit. Operaţiile folosite în industria metalurgică (laminare, presare, călire, forjare) determină modificarea controlată a structurii policristaline a metalelor; cristalitele îşi modifică forma, orientarea şi dimensiunile.

Aceste schimbări structurale arată că la temperaturi înalte atomii difuzează, suferind rearanjări în reţeaua cristalină.

Deoarece atomii unui metal anumit sînt de acelaşi fel, între aceştia nu poate avea loc un transfer de electroni, deci nu există legătură ionică. S-a constatat totodată, după cum s-a mai arătat, că în

cristalele metalice fiecare atom este înconjurat de alţi 12 sau 8 atomi vecini; numărul lor este mult prea mare ca să se admită existenţa unor legături covalente.

Deci, în cristalele metalice, legătura dintre atomii metalelor este o legătură de un tip special, numită *legătură metalică.*

Într-un cristal metalic distribuţia electronilor este diferită de aceea din atomii liberi.

Se ştie că într-un atom liber electronii sînt repartizaţi pe anumite nivele de energie, în anumiţi orbitali. În cazul metalului compact, numai electronii mai apropiaţi de nucleu se găsesc în orbitali atomici individuali.

Orbitalii care conţin electronii învelişului exterior se contopesc dînd naştere unor orbitali care se extind pe toţi atomii din cristal.

În felul acesta, nivelele superioare de energie se contopesc formînd aşa-numitele *benzi de energie.* Electronii din aceste benzi de energie, mai puţin atraşi de nucleu, sînt mai mobili şi aparţin în oarecare măsură tuturor atomilor; sînt *electroni comuni întregului cristal.*

Această structură explică proprietăţile caracteristice ale metalelor: luciu metalic, opacitate, duritate, maleabilitate, ductilitate, conductibilitate termică şi electrică etc.

Proprietăţile fizice comune tuturor metalelor, vor fi studiate în capitolul 7.3.

2.6. INTERACŢII ÎNTRE MOLECULE. REŢELE MOLECULARE

Interacţiile dintre ionii de semn contrar (legătura ionică), dintre atomii metalelor (legătura metalică) şi dintre atomii ce formează molecule (legătura covalentă) sînt legături chimice puternice.

Se stabilesc însă forţe de atracţie (de legătură) şi între molecule; astfel iau naştere legături intermoleculare, care sînt mult mai slabe decît legăturile chimice.

Interacţiile între molecule determină următoarele tipuri de legături:

— legătura de hidrogen;

— legătura dipol-dipol;

— forţe van der Waals.

Legătura de hidrogen este o legătură de natură electrostatică, caracteristică substanţelor care conţin în moleculă atomi de hidrogen legaţi de atomi cu afinitate mare pentru electroni şi cu volum atomic mic (F, O, N).

În cazul acidului fluorhidric (HF), legătura de hidrogen se datoreşte unei atracţii pe care atomul de fluor, parţial ionizat negativ, o exercită asupra atomului de hidrogen, parţial ionizat pozitiv, din molecula vecină.

H — F: .... H — F: .... H — F:

legătură (punte) de hidrogen

Astfel de legături formează şi moleculele de apă; legăturile (punţile) de hidrogen se stabilesc între atomul de hidrogen al unei molecule şi atomul de oxigen al moleculei vecine.

O consecinţă a legăturilor de hidrogen este formarea asociaţiilor moleculare de tipul $(HF)_n$, $(H_2O)_n$.

Legătura dipol-dipol. Se întîlnește între moleculele polare (HCl, HBr, H_2O). Polii de semn contrar ai moleculelor polare se atrag prin forțe de natură electrostatică (vezi fig. 2.18).

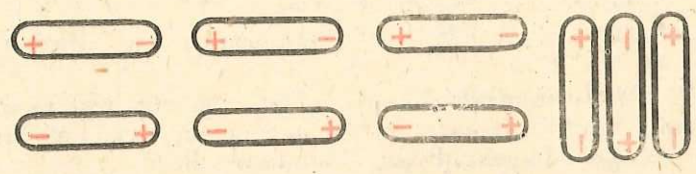


Fig. 2.18. Legătura dipol-dipol.

Cu cît polaritatea moleculei este mai mare, cu atît legătura va fi mai puternică. Este o legătură mai slabă decît legătura de hidrogen.

Forțe de legătură van der Waals. Între molecule nepolare (Cl_2, O_2, F_2, CH_4) sau foarte slab polare (SO_2, SCl_2) se exercită forțe de atracție foarte slabe, numite forțe van der Waals.

Forțe van der Waals se întîlnesc și în cazul gazelor rare în stare lichidă și solidă. Fiind forțe intermoleculare slabe, determină puncte de topire și fierbere scăzute. Cristalele în care se exercită aceste forțe au duritate mică.

Cele trei tipuri de legături ce se stabilesc între molecule sînt mult mai slabe decît legăturile chimice. Astfel, legătura de hidrogen, cea mai puternică dintre legăturile intermoleculare, este de 10 ori mai slabă decît legătura covalentă.

Tăria legăturilor dintre molecule variază astfel:

legătura de hidrogen > legătura dipol-dipol > forțe van der Waals

scade tăria legăturii

Multe substanțe constituite din molecule sînt gaze sau lichide la temperatura obișnuită; ele formează cristale numai la temperaturi scăzute.

În rețelele moleculare, nodurile rețelei cristaline sînt ocupate de molecule sau atomi de gaze rare. Rețelele moleculare au o stabilitate mai redusă în comparație cu cele ionice sau atomice, deoarece forțele care asigură coeziunea particulelor (moleculelor) în rețea sînt mai slabe decît în legăturile ionice, covalente sau metalice.

Cele mai simple rețele moleculare sînt rețelele gazelor rare; în nodurile rețelei sînt atomi de Ne, Ar, Xe, între care se exercită forțe slabe (van der Waals). Aceste cristale au o stabilitate mică, dovedite și de punctele de topire foarte scăzute:

Substanță	Ne	Ar	Kr
Punct de topire	−248,6°C	−189°C	−156°C

Stabilitatea cristalelor moleculare, respectiv punctele de topire, depind de următorii factori:

— tăria legăturii dintre molecule;

— mărimea moleculelor;

— masa moleculelor;

— forma (simetria) moleculelor.

Dacă legătura dintre molecule este puternică, este necesară o energie mai mare pentru ruperea ei, deci punctul de topire al cristalului substanței este mai ridicat. De exemplu:

Substanța	H_2O	HBr
Legătura	de hidrogen	dipol-dipol
Punct de topire	0°C	−87°C

Influența mărimii moleculelor se poate vedea din exemplele următoare:

Substanța	H_2	O_2
Punct de topire	−257,3°C	−218,9°C

Substanțele cu masă moleculară mai mare au puncte de topire mai ridicate decît substanțele cu masa moleculară mai mică. De exemplu:

Substanța	HBr	HCl
Masa moleculară	81	36,5
Punctul de topire	−87°C	−115°C

Un caz interesant de rețea moleculară este cel al apei în stare solidă (gheața). În gheață se găsește un număr aproape dublu de legături de hidrogen decît în apa lichidă.

Acest lucru este explicat de faptul că cei doi atomi de hidrogen legați covalent de oxigen formează două legături de hidrogen cu moleculele vecine. Deoarece cele două covalențe din apă au o anumită orientare (un unghi de 105°), moleculele de apă sînt orientate în cristalul de gheață după o schemă tetraedrică (fig. 2.19). Din cauza acestei așezări a moleculelor, cristalul de gheață are o structură afînată (cu goluri). Structura internă a gheții explică unele anomalii ale apei: densitatea gheții mai mică decît a apei lichide, creșterea volumului prin solidificarea (înghețarea) apei.

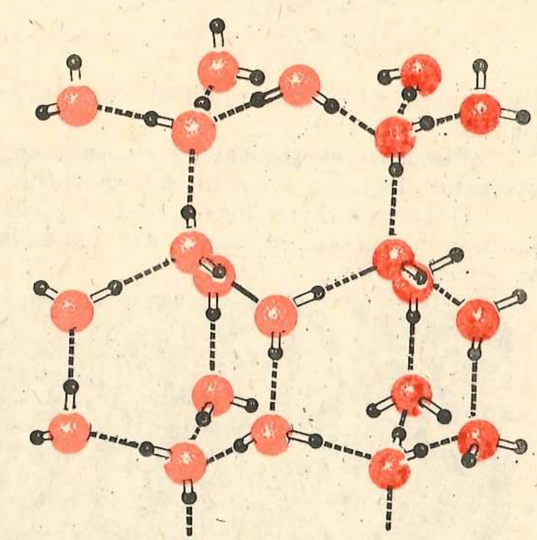


Fig. 2.19. Structura cristalului de gheață.

2.7. SUBSTANȚE AMORFE

Un număr redus de substanțe solide se găsesc sub *formă amorfă*. Substanțele amorfe, spre deosebire de substanțele solide cristalizate, au particulele componente (macromolecule sau macroioni) în stare de dezordine aproape completă. Din cauza mărimii și formei particulelor, acestea nu se pot aranja în rețele ordonate, ca în cazul cristalelor.

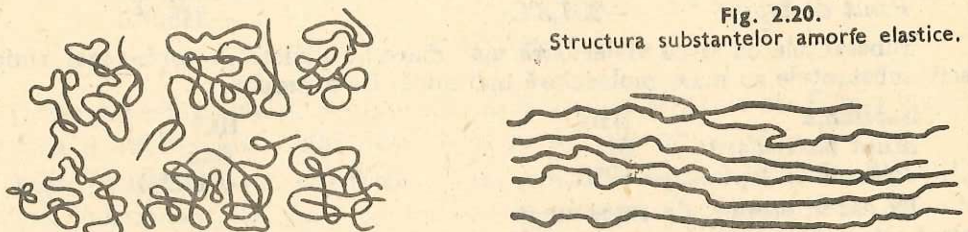
Exemple de substanțe amorfe sînt: ceara, sticlele anorganice pe bază de silicați, smoala, unele cauciucuri și mase plastice.

O caracteristică a acestor substanțe amorfe este faptul că *nu au punct de topire fix*; trecerea de la solid la lichid se face într-un întreg interval de temperatură, dependent de structura și mărimea moleculelor.

Unele substanţe amorfe sînt *plastice;* plasticitatea este proprietatea compuşilor de a suferi deformări durabile.

La temperatură scăzută substanţele plastice se prezintă ca materiale rigide, rezistente la deformări; prin ridicarea temperaturii energia cinetică a macromoleculelor este suficient de mare pentru a învinge forţele de atracţie (v a n d e r W a a l s), determinînd alunecarea uneia de-a lungul alteia (stare plastică).

Unele substanţe amorfe (cauciucurile) au proprietăţi *elastice*. Cauciucurile sînt alcătuite din molecule lungi, încolăcite neregulat (fig. 2.20, *a*), care sub acţiunea unor forţe exterioare se orientează paralel (se alungesc, fig. 2.20, *g*); după ce forţele dispar, moleculele revin la forma iniţială, ceea ce explică elasticitatea materialului.

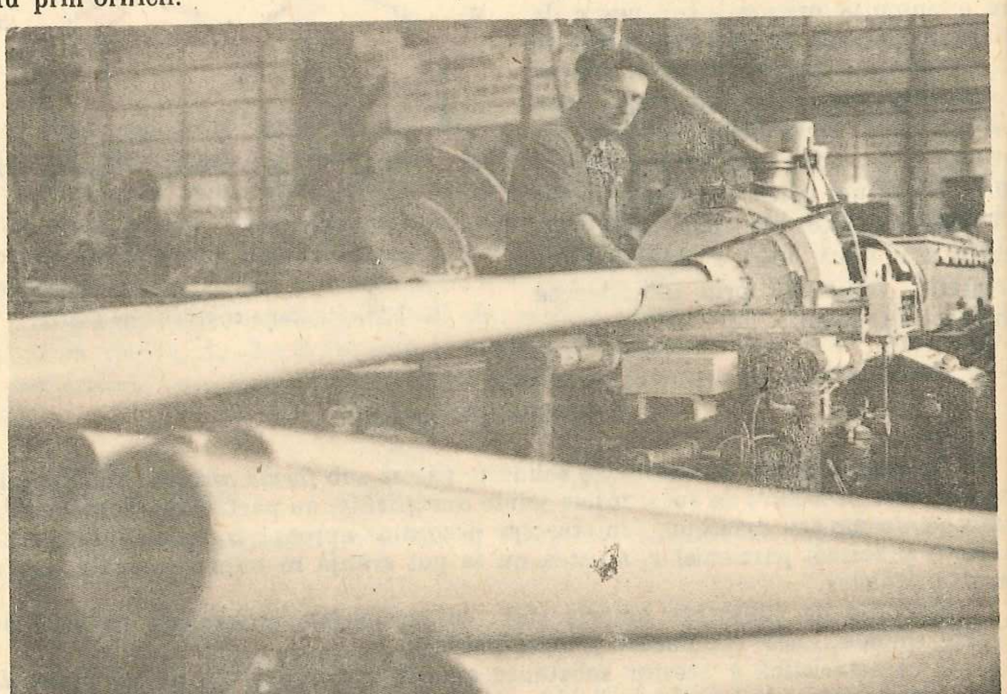


a b

Fig. 2.20. Structura substanţelor amorfe elastice.

Plasticitatea şi elasticitatea substanţelor amorfe sînt proprietăţi care le fac utilizabile în multe domenii de activitate.

Obţinerea obiectelor din materiale plastice se face prin unul din procedeele: presare, prelucrare mecanică sau expandare, injectare sub presiune în matriţe sau prin orificii.



— Fabrica de Mase Plastice Iaşi. Instalaţia de extrudere ţevi din P.V.C.

Starea solidă

Materia în stare solidă se poate prezenta sub două forme:

—cristalizată şi

—amorfă.

Marea majoritate a solidelor se găsesc sub formă de cristale. În esenţă, un cristal este o aranjare repetată, regulată a particulelor din care este alcătuit. După natura particulelor şi a legăturilor dintre ele, sînt mai multe tipuri de reţele;

Reţele
- —Ionice
  - particule—ioni
  - legătură—ionică
  - ex.: $NaCl$, CaO, KOH
- —Covalente
  - particule—atomi
  - legătură—covalentă
  - ex.: diamant, siliciu
- —Metalice
  - particule—atomi de metale
  - legătură—metalică
  - ex.: sodiu, calciu, aluminiu
- —Moleculare
  - particule—molecule sau atomi de gaze rare
  - legături între molecule
    - — leg. de hidrogen
    - — leg. dipol-dipol
    - — forţe van der Waals
  - ex.: gheaţă, iod, sulf, kripton, argon

În figura 2.21 urmăriţi tipul de cristal pe care îl formează elementele din sistemul periodic.

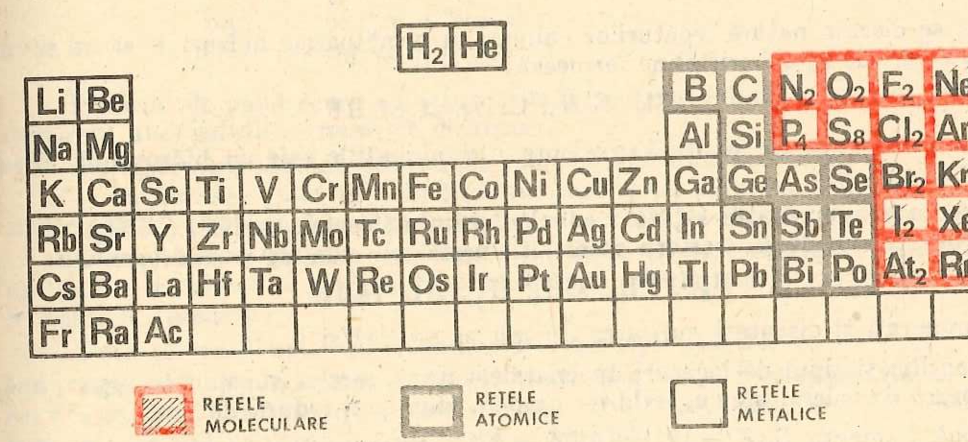


Fig. 2.21. Tipurile de reţele pe care le formează elementele din sistemul periodic.

ÎNTREBĂRI DE AUTOCONTROL

1) Alegeţi răspunsul corect:

a) Fosforul are o reţea: — covalentă
— moleculară
— ionică

b) Legătură chimică din H_2S este: — electrovalentă
— covalentă nepolară
— covalentă polară

c) Molecule nepolare au: — iodul
— acidul bromhidric
— azotul
— etanul
— amoniacul

d) Tetraclorura de carbon (CCl_4) are legături: — ionice
— covalente nepolare
— covalente polare

e) Cel mai scăzut punct de topire îl are: — grafitul
— apa
— azotul
— acidul fluorhidric

f) Polaritatea cea mai mare o are: — molecula de amoniac
— molecula de acid fluorhidric
— molecula de acid iodhidric
— molecula de metan

g) Cel mai ridicat punct de topire îl are: — magneziul
— clorura de potasiu
— oxidul de calciu
— diamantul

EXERCIȚII

1. Să se discute natura legăturilor chimice în următoarele hidruri și să se spună ce tipuri de rețele cristaline formează:

$$CsH,\ SiH_4,\ CaH_2,\ H_2S,\ HI$$

2. Explicați de ce azotul are 3 covalențe în combinațiile sale cu hidrogenul, clorul și fluorul.
3. Comparați polaritatea legăturii covalente din moleculele de NH_3 și PH_3.
4. Aranjați în ordinea creșterii polarității următorii compuși ai hidrogenului:

$$H_2O,\ PH_3,\ CH_4,\ HF,\ HI,\ TeH_2$$

5. Comparați și discutați duritatea cristalelor de NaI și I_2.
6. Identificați tipul de legătură în cristalele următoarelor substanțe: argon, apă, clorură de calciu, siliciu, oxid de carbon, aluminiu, iodură de zinc
7. Două elemente $E_1(Z = 12)$ și $E_2(Z = 17)$ reacționează între ele. Se cere:
   a) valența celor două elemente;
   b) stabilirea formulei chimice corespunzătoare compusului $E_{1x}\ E_{2y}$,
   c) tipul de rețea ce corespunde combinației dintre cele două elemente.
8. Se dau două elemente: $E_1(Z = 1)$ și $E_2(Z = 35)$ care reacționează, dînd un compus binar. Se cere:
   a) valența celor două elemente;
   b) stabilirea caracterului legăturii din compusul format de E_1 cu E_2,
   c) ce tip de cristal are compusul E_1E_2 în stare solidă.

3.

SOLUȚII

3.1. GENERALITĂȚI PRIVIND SOLUȚIILE. DIZOLVAREA

În viața de toate zilele, se întîlnesc foarte rar substanțe pure; de cele mai multe ori substanțele se găsesc sau se folosesc în *amestecuri*.

Amestecurile, după compoziție, sînt de două feluri: *omogene* și *neomogene*. Un amestec este *omogen* cînd are aceeași compoziție chimică și prezintă aceleași proprietăți în toată masa sa.

Soluția este un amestec omogen de două sau mai multe substanțe.

După starea de agregare, soluțiile se clasifică în:
— soluții gazoase (aer);
— soluții lichide (sare în apă);
— soluții solide (unele aliaje omogene).

Soluțiile propriu-zise sînt soluțiile lichide; ele sînt formate dintr-o substanță lichidă numită *dizolvant (solvent)* și dintr-o *substanță dizolvată (solvat)*.

O soluție lichidă rezultă din amestecarea unui lichid cu un gaz, cu un lichid sau cu un solid.

● Dați cîte două exemple de:
— soluții de gaze în lichide;
— soluții de lichide în lichide;
— soluții de solide în lichide.

Procesul de amestecare omogenă a două sau mai multe substanțe, urmat de formarea unei soluții se numește dizolvare.

La dizolvarea substanțelor au loc concomitent două fenomene:

— un *fenomen fizic*, în cursul căruia particulele solvatului difuzează printre moleculele solventului, fenomen însoțit de absorbție de căldură *(endoterm)*;

— un *fenomen chimic*, care constă în interacții cu formare de legături între particulele de solvat și solvent, fenomen numit *solvatare*, care are loc cu degajare de căldură *(exoterm)*.

Dacă solventul este apa, fenomenul se numește *hidratare*.

Cînd la dizolvarea unei substanțe cantitatea de căldură absorbită depășește cantitatea de căldură degajată, temperatura soluției este mai mică decît temperatura inițială a dizolvantului *(dizolvare endotermă)*.

Proprietatea unor substanțe de a absorbi căldură la dizolvare este folosită practic pentru obținerea de amestecuri răcitoare.

De exemplu, amestecul de 100 g zăpadă și 22 g NH_4Cl produce o răcire pînă la —16°C; cel de 100 g zăpadă cu 21 g NaCl determină o răcire pînă la —21°C.

Dacă la dizolvarea unei substanțe cantitatea de căldură degajată este mai mare decît cea absorbită, soluția se încălzește *(dizolvare exotermă)*.

De exemplu, la dizolvarea H_2SO_4 în apă, soluția se încălzește; de aceea, în laborator, dizolvarea și diluarea H_2SO_4 se fac turnînd treptat acid în apă și subrăcirea continuă a soluției, și nu invers, deoarece se pot produce accidente.

Activitate independentă. În două pahare Berzelius (*a* și *b*) (fig. 3.1) se introduc cîte 50 cm^3 de apă. Se notează temperatura apei. În primul pahar (*a*) se introduc 5 g azotat de amoniu (NH_4NO_3); se agită amestecul cu o baghetă și se măsoară temperatura. În al doilea pahar (*b*) se preling pe o baghetă 3—4 cm^3 acid sulfuric concentrat. Se agită cu grijă amestecul și se măsoară temperatura. Ce observați? Ce concluzie trageți?

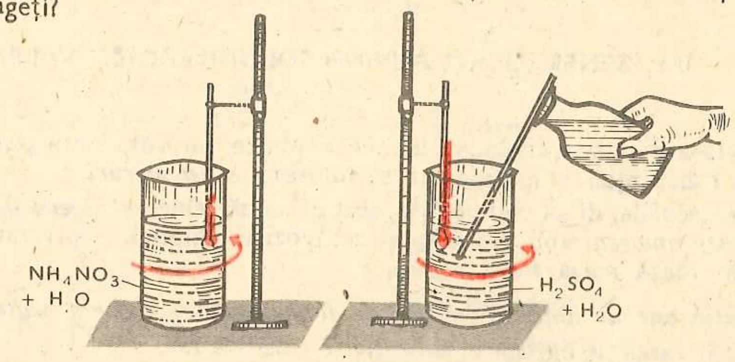


Fig. 3.1. Dizolvarea substanțelor este însoțită de absorbție sau degajare de căldură.

La dizolvarea compușilor ionici în apă, interacțiile dintre solvat-solvent constau în formarea de legături ion-dipol între ionii substanței dizolvate și moleculele polare de apă. Rezultă ioni înconjurați de dipolii apei, *ioni hidratați;* acești ioni mobili explică conductibilitatea electrică a soluțiilor de compuși ionici (săruri, baze) (fig. 3.2).

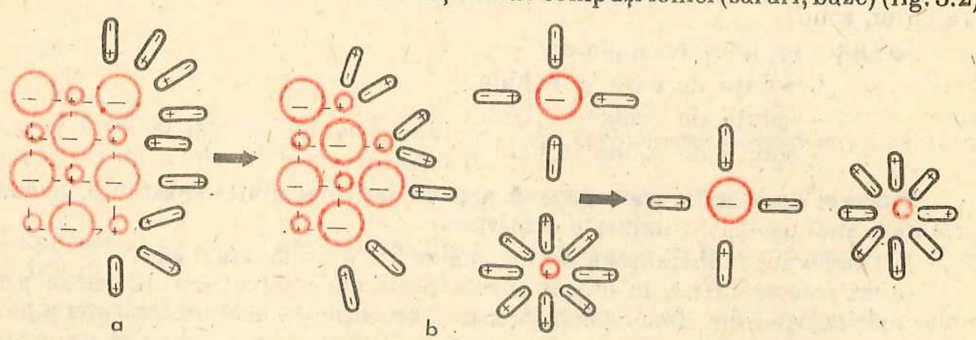


Fig. 3.2. Dizolvarea unui cristal ionic în apă.

Cînd se dizolvă în apă substanțe cu moleculă polară, se formează legături dipol-dipol între moleculele polare de solvat și moleculele polare de apă; consecința fenomenului este ionizarea solvatului (desfacerea dipolui în ioni) (fig. 3.3). Ionii rezultați se hidratează cu molecule de apă.

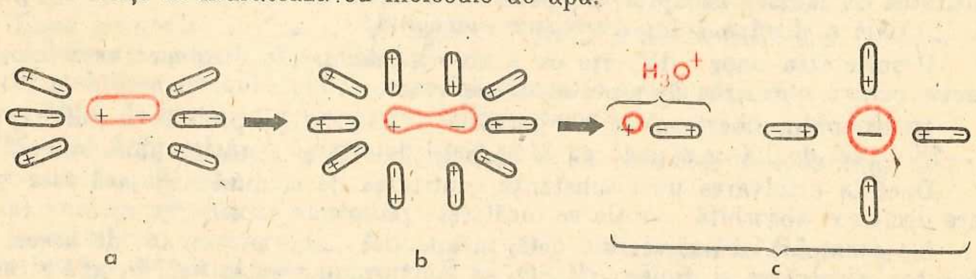


Fig. 3.3. Dizolvarea unei substanțe cu moleculă polară în apă.

Astfel, la dizolvarea acidului clorhidric în apă are loc reacția de ionizare:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Ionii proveniți din ionizarea acizilor în soluție apoasă sînt particulele materiale care conduc curentul electric.

Acizii, bazele și sărurile care în soluție și topituri conduc curentul electric prin intermediul ionilor mobili, se numesc *conductori de ordinul II (electroliți)*.

Prin evaporarea soluțiilor apoase, multe substanțe dizolvate se separă sub formă de *cristale*, în care particulele sînt hidratate. Cristalele de acest fel, care înglobează în ele apă, se numesc *cristalohidrați*; apa conținută de cristalohidrați se numește *apă de cristalizare*.

Dintre cristalohidrați, amintim:

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — sodă cristalizată; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — gips; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — piatră vînătă.

Unii cristalohidrați lăsați în aer, pierd o parte din apa lor de cristalizare; se produce *eflorescență*. Exemplu: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ este eflorescent.

Unele substanțe au proprietatea de a absorbi vapori de apă din atmosferă; sînt substanțe *higroscopice* ($CaCl_2$, $AlCl_3$).

3.2. SOLUBILITATEA. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ SOLUBILITATEA

Dacă o substanță se dizolvă într-un anumit solvent formînd o soluție, se spune că este *solubilă* în acel solvent; substanța care nu se dizolvă, este *insolubilă*.

Proprietatea unei substanțe de a se dizolva se numește *solubilitate*; solubilitatea se exprimă prin cantitatea maximă de substanță care se poate dizolva, la o temperatură dată, într-o anumită cantitate de solvent *(coeficient de solubilitate)*.

S-a constatat experimental că la temperatura de 20°C:

100 g apă dizolvă: 200 g zahăr; 36 g NaCl; 7,3 g $KClO_3$; 0,000014 g AgCl.

După *solubilitate*, substanțele se pot clasifica în:

- ușor solubile (zahăr, NaCl);
- puțin solubile (gips);
- greu solubile (clorură de argint).

Soluția care conține dizolvată o cantitate de substanță egală cu solubilitatea ei maximă, nu mai poate dizolva o cantitate suplimentară de solvat; ea se numește *soluție saturată*.

O soluție în care se mai pot dizolva noi cantități de substanță (solvat) se numește *soluție nesaturată*.

Activitate independentă. Determinarea solubilității clorurii de sodiu.

Într-un pahar Berzelius ce conține 100 cm^3 apă rece se adaugă la început 20 g cristale de NaCl. După dizolvare se mai introduc 20 g NaCl și se agită cu o baghetă. Ce observați? Explicați fenomenul!

Solubilitatea este influențată de mai mulți factori.

a) Natura solvatului și a solventului. Experiențele dovedesc faptul că substanțele se dizolvă în solvenți cu structură asemănătoare.

Dizolvantul cel mai folosit în practică este apa, care are molecule cu polaritate mare; apa dizolvă multe substanțe cu structură ionică și polară.

Substanțe cu molecule nepolare, ca sulfura de carbon (CS_2), tetraclorura de carbon (CCl_4), benzenul (C_6H_6) sînt *solvenți* pentru substanțele cu structuri nepo-

lare. De exemplu, uleiul nu se dizolvă în apă, dar se dizolvă în sulfură de carbon. Două lichide care se dizolvă unul în altul se numesc *miscibile*; lichidele care nu formează soluții între ele se numesc *nemiscibile*.

Activitate independentă. Așezați într-un stativ cinci eprubete; în primele trei eprubete puneți cîte 3—4 cm^3 apă; în celelalte două eprubete puneți cîte 2 cm^3 tetraclorură de carbon.

Adăugați în prima eprubetă cîteva cristale de piatră vînătă; în a doua 2—3 cm^3 alcool etilic, în a treia 2—3 picături de ulei. În a 4-a eprubetă adăugați un cristal de iod și în a 5-a cîteva picături de ulei. Agitați conținutul eprubetelor. Ce observați? Explicați!

b) Temperatura. Solubilitatea pentru multe substanțe variază apreciabil cu temperatura.

În cele mai multe cazuri, *solubilitatea substanțelor solide și lichide crește cu temperatura.*

Datorită creșterii temperaturii, crește energia particulelor din soluție și se mărește viteza de difuziune a solvatului în solvent.

Activitate independentă. *Variația solubilității azotatului de potasiu cu temperatura.* Luați trei pahare Berzelius cu cîte 100 cm^3 apă. Primul pahar lăsați-l la temperatura camerei (20°C). Încălziți apa din al doilea pahar la 40°C și din al treilea pahar la 60°C. Introduceți în cele trei pahare cristale de azotat de potasiu (KNO_3) pînă se obțin soluții saturate. Ce observați? Răciți soluția obținută la 60°C. Explicați de ce au apărut la rece cristale de KNO_3!

Cristalizarea prin răcirea soluțiilor saturate la cald, se folosește pentru izolarea substanțelor din amestecuri.

Solubilitatea gazelor scade atunci *cînd crește temperatura.* Variația solubilității gazelor cu temperatura o puteți verifica încălzind puțină apă minerală; la cald dispare gustul înțepător al apei carbogazoase, deoarece CO_2 dizolvat la rece iese din soluție la cald.

c) Presiunea. Presiunea influențează în special solubilitatea gazelor; *solubilitatea gazelor crește* cînd *se mărește presiunea.*

Variația direct proporțională a solubilității gazelor cu presiunea explică de ce sifonul se obține prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă la o presiune de cîteva atmosfere.

3.3. CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR. EXPRIMAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIILOR

O substanță se poate dizolva într-un solvent în diferite proporții; rezultă soluții de diferite concentrații.

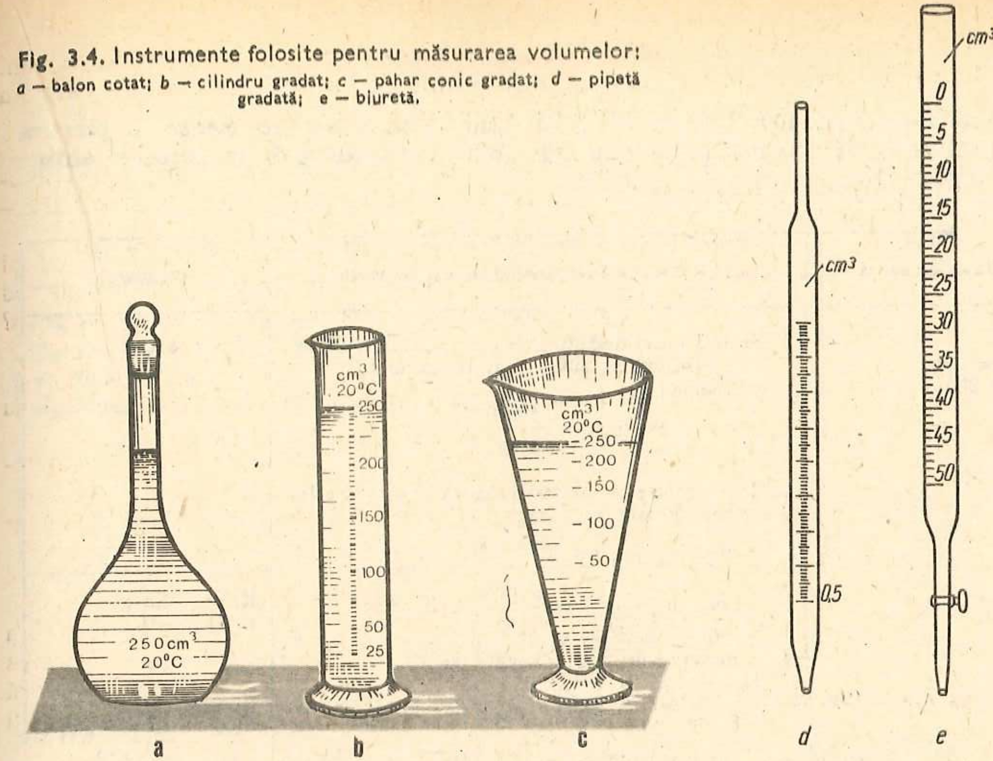
Cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate (volum)de soluție sau dizolvant reprezintă *concentrația* soluției respective.

După concentrație, se deosebesc *soluții diluate* (conțin cantitate mică de solvat) și *soluții concentrate* (au cantitate mare de solvat).

Cele mai concentrate soluții sînt *soluțiile saturate* (conțin o cantitate de solvat) egală cu coeficientul de solubilitate).

Pentru măsurarea volumelor de lichide se folosesc instrumentele prezentate în figura 3.4.

Fig. 3.4. Instrumente folosite pentru măsurarea volumelor:
a — balon cotat; *b* — cilindru gradat; *c* — pahar conic gradat; *d* — pipetă gradată; *e* — biuretă.



Concentrația unei soluții se poate exprima în următoarele moduri:

3.3.1. CONCENTRAȚIA PROCENTUALĂ

Concentrația procentuală (procente de masă) arată cantitatea (în grame) de substanță dizolvată în 100 g de soluție.

De exemplu, o soluție de concentrație 20% NaCl conține 20 g sare (NaCl) dizolvată în 100 g soluție; soluția a rezultat prin dizolvarea celor 20 g sare în 80 g apă.

Concentrația procentuală ($C\%$) se exprimă prin masa de substanță anhidră (fără apă) raportată la 100 g de soluție.

Concentrația procentuală ($C\%$) se poate calcula folosind relația:

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100,$$

în care: m_d este masa de dizolvat (în grame);
m_s — masa de soluție (în grame).

Concentrația procentuală (procente volumetrice) se folosește frecvent în cazul amestecurilor de gaze (soluții gazoase); concentrația în procente volumetrice este dată de relația:

$$C\% = \frac{V_g}{V_a} \cdot 100,$$

în care: V_g este volumul gazului din amestec (în dm^3);
V_a — volumul amestecului de gaze (în dm^3).

1. Cîte grame de sulfat de cupru cristalizat sînt necesare pentru a prepara 200 g soluție 10% de $CuSO_4$? Ce volum de apă trebuie adăugat pentru a se obține o soluție de 10%? ($\rho_{H_2O} = 1$ g/cm³).

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
$C\% = 10\%$ $m_s = 200$ g	1. Se află masa de sulfat de cupru anhidru ce se află dizolvat în 200 g soluție, aplicînd relația (1) $m_{CuSO_4} = \frac{10 \cdot 200}{100} = 20$ g	
$m_d = ?$	2. Se află masa de sare cristalizată în care se află cele 20 g sare anhidră: $M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 250;\ M_{CuSO_4} = 160$ $m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \frac{250 \cdot 20}{160} = 31,25$ g	$R_1 = 31,25$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
V_{H_2O}?	3. Cantitatea de apă adăugată va fi: 200 — 31,25 = 168,75 g H_2O $V = \frac{m}{\rho} = \frac{168,75}{1} = 168,75$ cm³ H_2O	$R_2 = 168,75$ cm³ H_2O

3.3.2. CONCENTRAȚIA MOLARĂ (C_M)

Concentrația molară (C_M) indică numărul de moli (molecule gram) de substanță dizolvată într-un litru (dm³) de soluție.

După numărul de moli de solvat la litru (mol/l), soluțiile pot fi:

— soluții molare (M) conțin 1 mol/l;
— soluții dublu molare ($2M$) conțin 2 moli/l;
— soluții semimolare ($0,5M$) conțin 0,5 moli/l;
— soluții decimolare ($0,1M$) conțin 0,1 moli/l etc.

De exemplu, în cazul unor soluții de H_2SO_4 ($M = 98$ g), o soluție molară conține 98 g H_2SO_4 dizolvate într-un litru (1000 cm³) soluție; o soluție semimolară conține 49 g H_2SO_4 la un litru soluție.

Reamintim că volumul unei soluții este dat de raportul dintre masa soluției și densitatea ei:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho}.$$

Concentrația molară (C_M) poate fi calculată prin relația:

$$C_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s},$$

în care: m_d este masa (în grame) de dizolvat;
M — masa moleculară a dizolvatului;
V_s — volumul soluției (exprimat în dm³ (litri).

Să se calculeze cîte grame soluție HCl de concentrație 36% sînt necesare pentru prepararea a 7,5 l soluție HCl de concentrație dublu molară ($2M$).

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultat
$C\%$ sol. inițială = 36% C_M sol. finală = $2M$ V_s (final) = 7,5 l m_s (inițial) = ?	1. Se află m_d din soluția finală $m_d = C_M \cdot M \cdot V_s$ $m_d = 2 \cdot 36,5 \cdot 7,5 = 547,5$ g HCl 2. Se află masa soluției inițiale $m_s = \frac{m_d \cdot 100}{C\%}$ $m_s = \frac{547,5 \cdot 100}{36} = 1520,83$ g	R = 1520,83 g

3.3.3. CONCENTRAȚIA NORMALĂ (C_N)

Pentru exprimarea acestei concentrații este necesar să se cunoască noțiunea de *echivalent-gram* (val).

Echivalentul gram (E_g) este cantitatea în grame dintr-o substanță care se combină sau înlocuiește 1 g de hidrogen sau 8 g de oxigen.

Între echivalent-gram, atom-gram și valență există relația:

$$E_{g\ atom} = \frac{\text{Atom-gram}}{\text{Valență}}.$$

De exemplu:

$$E_{g_{Al}} = \frac{27\ g}{3} = 9\ g;$$

rezultă că 9 g aluminiu se combină cu 8 g oxigen sau înlocuiesc 1 g de hidrogen.

Două substanțe se combină (se unesc) în raport cu echivalenții lor.

Echivalenții-gram ai substanțelor compuse se calculează după anumite reguli.

$$E_{g_{acid}} = \frac{\text{Masă molară acid}}{\text{Nr. ioni de } H^+ \text{ (bazicitate)}}$$

Exemplu: $E_{g_{H_2SO_4}} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98\ g}{2} = 49$ g.

$$E_{g_{bază}} = \frac{\text{Masă molară bază}}{\text{Nr. grupări } HO^- \text{ (aciditate)}}$$

Exemplu: $E_{g_{Ba(OH)_2}} = \frac{M_{Ba(OH)_2}}{2} = \frac{171\ g}{2} = 85,5$ g

$$E_{g\ sare} = \frac{\text{Masă molară sare}}{\text{Valență metal} \times \text{Număr de ioni metal}}$$

Exemplu: $E_{g_{Al_2(SO_4)_3}} = \frac{M_{Al_2(SO_4)_3}}{3 \times 2} = \frac{342\ g}{6} = 57$ g

Echivalentul substanţelor care participă la reacţii de oxidare şi reducere (redox) se stabileşte după criterii menţionate în subcapitolul 5.3.2.

Concentraţia normală (C_N) indică numărul de echivalenţi-gram de substanţă dizolvată într-un dm³ (litru) de soluţie.

O soluţie *normală* (1*N*) conţine un echivalent-gram de solvat la un litru soluţie; o soluţie *dublu normală* (2*N*) are dizolvaţi doi echivalenţi-gram la un litru de soluţie; soluţia *seminormală* (0,5*N*) conţine într-un litru de soluţie 0,5 echivalenţi-gram de substanţă dizolvată.

De exemplu, soluţia normală de:

H_2SO_4 are 49 g H_2SO_4 la un litru de soluţie;
$Ba(OH)_2$ are 85,5 g $Ba(OH)_2$ la un litru de soluţie;
$Al_2(SO_4)_3$ are 57 g $Al_2(SO_4)_3$ la un litru de soluţie.

Concentraţia normală se calculează folosind relaţia:

$$C_N = \frac{m_d}{E_g V_s},$$

în care: m_d este masa de dizolvat (în grame);
E_g — echivalentul gram;
V_s — volumul soluţiei (în dm³ (litri)).

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Ce cantitate de $Mg(OH)_2$ se găseşte în 800 cm³ soluţie de concentraţie dublu normală (2N)?

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei şi calculul matematic	Rezultat
$V_s = 800$ ml $C_N = 2N$ $m_d = ?$	1) Aflarea echivalentului-gram $E_{g\,Mg(OH)_2} = \frac{Mol}{2} = \frac{58}{2} = 29$ g 2) Aflarea masei de $Mg(OH)_2$ $m_d = C_N \cdot E_g \cdot V_s$ $m_d = 2 \cdot 29 \cdot 0{,}8 = 46{,}4$ g	R = 46,4 g

SUMAR

Soluţiile sînt amestecuri omogene de două sau mai multe substanţe.

Componentele unei soluţii sînt: dizolvantul (solventul) şi dizolvatul (solvatul).

Soluţiile iau naştere în urma procesului de dizolvare; dizolvarea este o consecinţă a mişcării (difuziunii) particulelor de solvat şi solvent.

Dizolvarea este însoţită de:

— degajare de căldură (dizolvare exotermă);

— absorbţie de căldură (dizolvare endotermă).

Solventul cel mai folosit în practică este apa.

La dizolvarea unei substanţe în apă, pe lîngă fenomenul de difuziune au loc interacţii între particulele solvatului şi moleculele polare de apă, fenomen numit hidratare; în urma procesului de hidratare, ionii unui cristal ionic devin mobili şi moleculele unui compus covalent polar ionizează (se desfac în ioni hidrataţi). Fenomenul de hidratare explică conductibilitatea electrică a soluţiilor de acizi, baze, săruri.

Soluţiile se clasifică în:

— soluţii gazoase (solventul este gaz);

— soluţii lichide (solventul este lichid);

— soluţii solide (solventul este solid).

O substanţă se dizolvă în acei solvenţi care au o structură asemănătoare cu ea.

Cantitatea maximă de substanţă care se poate dizolva, în anumite condiţii date, într-o anumită cantitate sau volum de solvent se numeşte solubilitate. Solubilitatea substanţelor depinde de natura solvatului şi solventului, de temperatură şi de presiune.

Cantitatea de solvat, dintr-o cantitate sau volum de soluţie este indicată de concentraţia soluţiei. Cantitatea maximă de solvat conţinută de 100 g solvent se numeşte solubilitate.

Concetraţia se exprimă astfel:

a) concentraţia procentuală arată masa în grame de dizolvat din 100 g soluţie; este dată de relaţia:

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100;$$

b) concentraţia molară indică numărul de moli (molecule gram) dintr-un litru de soluţie; este dată de relaţia:

$$C_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s};$$

c) concentraţia normală arată numărul de echivalenţi-gram dintr-un litru de soluţie; este dată de relaţia:

$$C_N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s}.$$

PROBLEME

1. Dacă 2 kg soluţie de sare de concentraţie 20% pierde prin evaporare 500 g de apă, care este concentraţia soluţiei rămase după evaporare?
2. Două grame piatră acră $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ se dizolvă în 100 g de apă. Ce concentraţie procentuală are soluţia obţinută?
3. Se amestecă 400 g soluţie 10% NaOH cu 400 g soluţie 50% NaOH şi cu 200 g apă. Să se afle concentraţia procentuală a soluţiei obţinute.
4. În ce raport trebuie amestecate două soluţii: o soluţie (I) de concentraţie 10% NaCl cu altă soluţie (II) de concentraţie 30% NaCl, pentru a obţine o soluţie (III) de concentraţie 25%? Ce cantităţi de soluţie I şi soluţie II sînt necesare pentru a obţine 800 g soluţie finală (III)?
5. Ce cantitate de soluţie 10% NaOH este necesară pentru neutralizarea completă a 200 g soluţie H_2SO_4 de concentraţie 9,8%?
6. Ce molaritate are soluţia care conţine 49 g de H_2SO_4 dizolvat în 500 cm³ soluţie?
7. Cîtă substanţă dizolvată conţin 0,1 dm³ soluţie 0,1*M* de HCl?
8. O soluţie de $Ca(NO_3)_2$ conţine 4,1 g solvat în 250 cm³ de soluţie. Care este molaritatea soluţiei?
9. Soluţia de H_2SO_4 de concentraţie 98% are densitatea $\rho = 1{,}84$ g/cm³. Care este molaritatea acestei soluţii?
10. Ce volum de soluţie 0,25 *M* de $Ca(OH)_2$ este necesar pentru a neutraliza 100 cm³ soluţie 3*M* de HCl?
11. O soluţie conţine 8,9 g $AlCl_3$ în 200 cm³ soluţie. Care este normalitatea soluţiei?

12. Să se calculeze normalitatea unei soluții obținute prin amestecarea a 200 cm^3 soluție H_2SO_4 de concentrație 0,2 *N* cu 400 cm^3 soluție H_2SO_4 de concentrație 0,04 *M*.
13. Se tratează 200 g soluție NH_3 3,4% cu 500 cm^3 soluție 1 *N* de HNO_3. Reacția este totală? Care din soluții a fost introdusă în exces și cu cît?
14. Care este relația dintre molaritatea și normalitatea soluțiilor de H_3PO_4?
15. Se amestecă: 100 cm^3 soluție 20% H_2SO_4 cu $\rho = 1,14$ g/cm^3 cu 500 cm^3 soluție 1 *M* de H_2SO_4 și 400 cm^3 soluție 1 *N* de H_2SO_4. Se cere concentrația molară și normală a soluției obținute prin amestecarea celor trei soluții.

4.

LEGILE GAZELOR

4.1. STAREA GAZOASĂ

Substanțele care sînt constituite din molecule relativ ușoare se găsesc la temperatură obișnuită în stare gazoasă. Astfel, substanțele cu molecule diatomice: H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, ca și elementele grupei a VIII-a cu molecule monoatomice: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn sînt *gaze*. Hidrurile covalente ale unor nemetale: HF, HCl, NH_3, CH_4, H_2S se află tot în stare gazoasă în condiții normale.

O substanță lichidă trece în stare gazoasă prin vaporizare; această trecere este însoțită de mărirea considerabilă a volumului.

De exemplu, un litru (dm^3) de apă lichidă formează prin fierbere 1 600 litri(dm^3) vapori. În gaze, la presiune normală (1 atm), materia este mult mai rarefiată, particulele componente sînt mult mai depărtate, spațiile dintre ele mult mai mari decît la lichide sau solide; de aceea, gazele au densitate mică. Astfel, 1 dm^3 de apă lichidă are la 4°C densitatea egală cu 1 g/cm^3, iar un dm^3 vapori de apă la 100°C are densitatea de 0,0006 g/cm^3.

Particulele care alcătuiesc gazele au ***mobilitate*** mare, ceea ce explică multe din caracteristicile gazelor:
— difuzează cu viteze mari;
— se amestecă în orice proporție;
— ocupă tot spațiul ce le stă la dispoziție, luînd forma vasului în care se află (nu au nici formă, nici volum propriu);
— se pot comprima ușor;
— străbat orificii foarte fine ale unui material poros *(efuziune)*;
— exercită o presiune asupra pereților vasului în care se găsesc.

Demonstrație experimentală. În extremitățile unui tub larg de sticlă se introduc două capsule, una cu soluție de acid clorhidric concentrat și alta cu soluție concentrată de amoniac, ca în figura 4.1. Tubul se închide cu dopuri la ambele capete. Ce constatați? De ce s-a format fumul alb în apropierea vasului cu HCl? La ce concluzie ați ajuns?

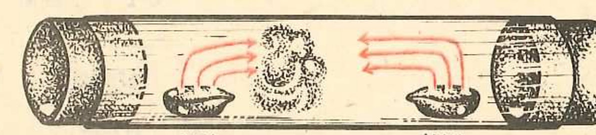


Fig. 4.1. Viteza de difuziune depinde de masa moleculară a gazelor.

Concluzie. Particulele gazelor cu masă moleculară mai mică au o viteză de difuziune mai mare.

În mișcările lor, moleculele de gaz se ciocnesc atît între ele, cît și de peretele vasului în care se găsesc. Ciocnirile particulelor de pereții vasului determină presiunea gazului. Cu cît particulele sînt mai numeroase și volumul vasului mai mic, cu atît ciocnirile sînt mai numeroase pe unitatea de suprafață și deci presiunea mai mare.

Rezultă că presiunea depinde de raportul $\frac{n}{V}$, în care n este numărul particulelor care alcătuiesc gazul, iar V este volumul ocupat de gaz.

S-a constatat experimental că energia particulelor gazelor, numărul ciocnirilor și presiunea cresc cu temperatura.

4.2. PARAMETRII CE CARACTERIZEAZĂ STAREA GAZOASĂ ȘI RELAȚIILE DINTRE EI

Cele trei mărimi: *presiunea* (p), *volumul* (V) și *temperatura* (T), determină *starea* la care se află un gaz la un moment dat.

Relația matematică care stabilește variația acestor trei mărimi (p, V, T) este dată de expresia:

$$\frac{pV}{T} = \text{constant}, \tag{1}$$

în care: p reprezintă presiunea gazului;
V — volumul gazului la temperatura T;
T — temperatura absolută a gazului.

Scara de temperaturi absolute, care se măsoară în grade Kelvin, începe cu zero absolut notat cu 0 K, care corespunde temperaturii de —273°C (în scara termometrică Celsius). Rezultă că temperatura de 0°C este egală cu 273 K.

Dacă se notează cu t o temperatură în grade Celsius, temperatura absolută corespunzătoare, T, va fi:

$$T = 273 + t.$$

Pentru o masă de gaz care are inițial volumul V_1, se află la presiunea p_1 și temperatura T_1, prin modificarea presiunii la p_2 și a temperaturii la T_2, volumul devine V_2; se poate scrie relația:

$$\frac{V_1p_1}{T_1} = \frac{V_2p_2}{T_2}. \tag{2}$$

La temperatură constantă, $T_1 = T_2$ și relația (2) devine:

$$V_1p_1 = V_2p_2, \tag{3}$$

sau:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \tag{4}$$

Relația (4) este expresia matematică a legii B o y l e - M a r i o t t e.

La temperatură constantă, volumul ocupat de o masă determinată de gaz variază invers proporțional cu presiunea la care se află gazul.

La presiune constantă, $p_1 = p_2$ și relația (2) are forma:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \tag{5}$$

sau:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{6}$$

Relația (6) exprimă matematic legea G a y - L u s s a c.

La presiune constantă, volumul ocupat de o masă determinată de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

La volum constant, $V_1 = V_2$; relația (2) se exprimă astfel:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \tag{7}$$

sau:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{8}$$

Aceasta este expresia legii lui C h a r l e s.

La volum constant, presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

Relația (2) reunește toate cele trei legi ale gazelor.

Dacă gazul se află în condiții normale, 0°C, 1 atm, notațiile volumului, presiunii și temperaturii din relația (2) se înlocuiesc cu V_0, p_0, T_0, respectiv V, p, T. Relația (2), în acest caz, devine:

$$\frac{V_0p_0}{T_0} = \frac{Vp}{T}. \tag{9}$$

Prin condiții normale se înțelege:
— temperatura de 0°C (273 K);
— presiunea de 1 atm = 760 mm Hg = $1{,}013 \cdot 10^5$ N/m² = 1,033 at (at = atmosferă tehnică).

Dacă în relația (9) se notează:

$$\frac{V_0p_0}{T_0} = R,$$

rezultă egalitatea:

$$pV = RT \quad \text{(pentru 1 mol), și} \tag{10}$$

$$pV = \nu RT \quad \text{(pentru } \nu \text{ moli de gaz).} \tag{11}$$

Această relație (11) este *ecuația de stare a gazelor perfecte.*

R se numește *constanta generală* a gazelor perfecte și are aceeași valoare pentru toate gazele. Valoarea lui R depinde de unitățile alese pentru parametrii de stare.

Dintre acestea cel mai frecvent folosite sînt:

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22{,}4 \text{ dm}^3/\text{mol}}{273 \text{ K}} = 0{,}082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol},$$

$$R = \frac{760 \text{ mm Hg} \cdot 22400 \text{ cm}^3}{273 \text{ K}} = 62\,400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm Hg/K} \cdot \text{mol},$$

$$R = \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 22{,}4 \text{ m}^3\text{/kmol}}{273 \text{ K}} = 8{,}31 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}.$$

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Cîți moli de oxigen se află în 50 dm³ oxigen, măsurați la 150 atm și 18°C?

Datele problemei	Relația ce se aplică	Înlocuirea datelor problemei în relație	Rezultatul
$p = 150$ atm $V = 50$ dm³ $T = 273 + 18 = 291$ K $R = 0{,}082$	$pV = \nu RT$	$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{150 \cdot 50}{0{,}082 \cdot 291}$	**R** = 314,3 moli

În practică se întîlnesc frecvent situații cînd se află împreună mai multe gaze, care nu reacționează între ele; acestea formează un *amestec de gaze*. La presiune și temperatură constantă, volumul amestecului rezultat este egal cu suma volumelor gazelor dinainte de amestecare. Fiecare gaz din amestec, dacă ar ocupa singur tot volumul disponibil, ar avea o anumită presiune, numită ***presiune parțială*** (evident mai mică decît cea a amestecului). Suma presiunilor parțiale p_1, p_2, p_3 este egală cu presiunea totală P a amestecului de gaze:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \tag{12}$$

Relația (12) exprimă *legea presiunilor parțiale* (legea lui John Dalton). **Presiunea unui amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente.**

Presiunea parțială (p_1) a unui gaz din amestec este proporțională cu presiunea totală și fracția molară a componentului. Fracția molară (x_1) este raportul dintre numărul de moli al unui gaz în amestec (ν_1) și numărul total de moli al amestecului (ν)

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\nu}.$$

Rezultă că presiunea parțială a unui gaz se poate exprima:

$$\boxed{p_1 = x_1 P.}$$

În acest caz, relația (12) devine:

$$\boxed{P = x_1 P + x_2 P + x_3 P + \dots x_n P.} \tag{13}$$

Dacă se cunoaște compoziția în procente de volume (a) se pot înlocui fracțiile molare cu procentele volumetrice ale gazelor componente ale amestecului:

$$P = \frac{a_1}{100} P + \frac{a_2}{100} P + \frac{a_3}{100} P + \dots + \frac{a_n}{100} P. \tag{14}$$

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

În coloana de sinteză a amoniacului compoziția în % volume a gazelor este: 14% NH_3, 65% H_2 și 21% N_2. Presiunea în coloană este de 300 atm. Să se precizeze la ce presiune se află amoniacul în coloană?

Datele problemei	Relația ce se aplică	Înlocuirea datelor problemei în relație	Rezultatul
$\nu_1 = 14$ moli NH_3 $\nu = 100$ moli amestec $P = 300$ atm	$p_1 = \frac{\nu_1}{\nu} \cdot P$	$p_1 = \frac{14}{100} \cdot 300$	**R** = 42 atm

4.3. LEGEA LUI AVOGADRO ȘI APLICAȚIILE EI

În 1811, Amedeo Avogadro a formulat o ipoteză care, verificată și confirmată, a devenit *legea lui* Avogadro.

Volume egale de gaze diferite, aflate în condiții identice de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule.

Dacă admitem că un dm³ de hidrogen conține un număr mare de molecule, ν, un dm³ de clor, în aceleași condiții, conține deci un număr egal de molecule, ν; prin reacția celor două gaze ar trebui teoretic să rezulte tot ν molecule de acid clorhidric.

În realitate, s-a constatat că se obține un număr dublu, 2ν, de molecule de acid clorhidric; aceasta nu se poate explica decît dacă admitem că moleculele de hidrogen și clor sînt diatomice.

Putem scrie ecuația:

$$\nu H_2 + \nu Cl_2 = 2\nu HCl$$

Simplificînd cu ν, ecuația rămîne:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Concluzie: moleculele de hidrogen și clor sînt diatomice (formate din doi atomi). Un raționament analog și date experimentale arată că și alte gaze au moleculele diatomice: O_2, N_2, F_2.

Prin diferite metode fizice s-a găsit că 2 grame de hidrogen (H_2), 32 grame de oxigen (O_2), 17 grame de amoniac (NH_3), 44 grame de dioxid de carbon (CO_2) conțin fiecare un număr de molecule egal cu $6{,}023 \cdot 10^{23}$. Acest număr este *numărul lui* Avogadro.

$$\boxed{N = 6{,}023 \cdot 10^{23}}$$

Numărul lui Avogadro, notat prescurtat cu N, este o constantă universală de cea mai mare însemnătate și reprezintă numărul de particule (atomi, molecule, ioni pozitivi, ioni negativi) ce se găsesc într-un mol.

Numim *mol*, acea cantitate dintr-o substanță care conține un număr de particule egal cu numărul lui Avogadro; masa unui mol de substanță, exprimată în grame, este numeric egală cu masa relativă a particulei (atom, moleculă, ion). De exemplu:

1 mol de hidrogen atomic (H) $= 1$ gram H conține $6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomi;
1 mol de hidrogen molecular (H_2) $= 2$ grame H_2 conțin $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule;
1 mol de ioni de hidrogen (H^+) $= 1$ gram H^+ conține $6{,}023 \cdot 10^{23}$ ioni;
1 mol de apă (H_2O) $= 18$ grame H_2O conțin $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule;
1 mol de clorură de sodiu (NaCl) $= 58{,}5$ grame NaCl conțin $6{,}023 \cdot 10^{23}$ ioni Na^+; $6{,}023 \cdot 10^{23}$ ioni Cl^-.

În practica industrială, este utilizat kilomolul:

1 kmol = 1000 mol

O altă mărime introdusă de legea lui Avogadro este *volumul molar*.

Știind că un mol din orice gaz, indiferent de natura lui chimică, conține același număr N de particule, înseamnă că 1 mol din orice gaz, în aceleași condiții de temperatură și presiune, ocupă același volum. Acest volum este numit *volum molar* (V_m).

La 0°C și 1 atm, volumul molar al oricărui gaz este de 22,4 dm³(l).

1 kmol de gaz, desigur, are volumul de 22,4 m³.

Cunoașterea volumului molar este foarte utilă în calcule, atunci cînd vrem să aflăm volumul ocupat de o masă de gaz, sau, invers, masa unui volum oarecare de gaz.

4.4. DETERMINAREA MASEI MOLECULARE ȘI A DENSITĂȚII GAZELOR

S-a precizat mai înainte că masa moleculară este numeric egală cu masa unui mol, adică cu masa a 22,4 dm³ de gaz, la 0°C și 1 atm. Dacă s-ar cîntări un volum de 22,4 dm³ dintr-un gaz necunoscut, s-ar putea afla valoarea masei lui moleculare. Cum acest lucru este incomod, pentru determinarea masei moleculare a gazelor se folosește o altă cale, utilizînd o relație bine cunoscută de la fizică:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

unde ρ = densitatea gazului, m masa lui și V volumul masei respective de gaz.

Se știe că densitatea gazelor se exprimă în g/dm³.

Dacă presupunem că masa este egală cu masa unui mol (M)*, iar volumul egal cu volumul molar (V_v), densitatea este:

$$\rho = \frac{M}{V_v}$$

de unde:

$$M = \rho V_v. \qquad (11)$$

Înlocuind în relația (11) V_v cu 22,4 dm³ și densitatea cu densitatea în condiții normale (ρ_0), relația devine:

$$M = \rho_0 \cdot 22{,}4. \qquad (12)$$

* Pentru masa moleculară M se mai folosește și notația μ (miu).

Masa moleculară a unui gaz se poate determina și în funcție de *densitatea relativă (d)* a unui gaz față de cel de-al doilea gaz, atunci cînd cele două gaze diferite au volume egale, conținînd deci un număr egal de molecule.

Utilizînd notațiile: ρ_1 și ρ_2 pentru densitățile celor două gaze, respectiv M_1 și M_2 pentru masele lor moleculare, legea lui Avogadro stabilește că:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = d.$$

de unde:

$$M_1 = d \cdot M_2.$$

Cel mai des se utilizează în practică densitățile relative ale gazelor față de aer.

S-a constatat experimental că masa moleculară medie a aerului este de 28,9; cunoscînd densitatea relativă față de aer a unui gaz (d) se poate calcula masa moleculară a gazului, după relația

$$M = 28{,}9 \cdot d.$$

Folosirea densității relative în calcularea maselor moleculare a gazelor prezintă avantaje, deoarece valoarea densității relative nu se schimbă cu temperatura sau cu presiunea.

Masa moleculară medie $\overline{M}$ a unui amestec de gaze se poate calcula dacă se cunosc fracțiile molare (x) sau procentele volumetrice (a) și masele moleculare (M) ale gazelor componente.

Se aplică relațiile:

$$\overline{M} = x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3 + \ldots$$

$$\overline{M} = \frac{a_1}{100}M_1 + \frac{a_2}{100}M_2 + \frac{a_3}{100}M_3 + \ldots$$

Relația se poate aplica și pentru determinarea masei atomice a elementului în funcție de mai mulți izotopi.

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Într-un recipient se găsesc 20 dm³ (litri) amestec de gaze. Amestecul conține în procente volumetrice: 10% H_2, 10% CO, 40% O_2 și 40% N_2.

Să se afle: *a)* masa moleculară a amestecului de gaze;
b) densitatea absolută și densitatea relativă față de aer a amestecului.

Datele problemei	Relația care se aplică	Înlocuirea datelor	Rezultat
$\%H_2 = 10$ $\%CO = 10$ $\%O_2 = 40$ $\%N_2 = 40$	a) $\overline{M} = \frac{a_1}{100}M_1 + \frac{a_2}{100}M_2 + \frac{a_3}{100}M_3 + \frac{a_4}{100}M_4$ b) $\rho = \frac{\overline{M}}{22{,}4}$; $d = \frac{\overline{M}}{28{,}9}$	$\overline{M} = \frac{10}{100}\cdot 2 + \frac{10}{100}\cdot 28 + \frac{40}{100}\cdot 32 + \frac{40}{100}\cdot 28$ $\rho = \frac{27}{22{,}4}$; $d = \frac{27}{28{,}9}$	$\overline{M} = 27$ $\rho = 1{,}205$ g/ dm³ $d = 0{,}934$

SUMAR

Gazele sînt alcătuite din particule foarte mici, atomi sau molecule, invizibile cu ochiul, şi care se află în continuă mişcare.

Gazele nu au formă proprie, ca solidele, şi nici volum propriu, ca lichidele; ele ocupă tot spaţiul ce le stă la dispoziţie, adoptînd atît forma cît şi volumul vasului în care sînt puse.

Fenomenul de difuziune întîlnit la lichide este mult mai pronunţat la gaze.

Ciocnirile particulelor de gaz cu pereţii vasului imprimă acestuia o *presiune*.

Starea la care se află un gaz la un moment dat este determinată de trei mărimi: p, V, t. Relaţiile matematice ce stabilesc variaţia acestora sînt cunoscute sub numele de legile gazelor. Relaţia volum-presiune, la t = const., este stabilită de legea B o y l e - M a r i o t t e. Relaţia volum-temperatură, la p = const., este stabilită de legea G a y - L u s s a c, iar relaţia presiune-temperatură, la V = const., este stabilită de legea lui C h a r l e s. Interdependenţa între cele trei mărimi este oglindită în legea generală a gazelor.

Legea lui A v o g a d r o arată că: volume egale de gaze diferite în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune conţin acelaşi număr de molecule. Numărul lui A v o g a d r o *(N)* reprezintă numărul de particule ce se găsesc într-un mol. Un mol din orice substanţă gazoasă, în condiţii normale, ocupă un volum de 22,4 dm³.

Legea amestecurilor de gaze a lui D a l t o n stabileşte că într-un amestec de gaze, presiunea totală a amestecului este egală cu suma presiunilor parţiale a gazelor componente.

EXERCIŢII ŞI PROBLEME

1. Metanul şi oxigenul sînt puse să reacţioneze într-un vas închis ermetic. În condiţiile date, produsele sînt H_2 şi CO_2. Utilizînd ecuaţia reacţiei, precizaţi dacă presiunea din vas se schimbă şi dacă da, cum?

2. La ce presiune se află oxigenul gazos într-un cilindru de oţel de 40 dm³, ştiind că la $t = 0$°C s-au introdus în cilindru 6 000 dm³ oxigen?

3. Ce volum va ocupa la 200°C o cantitate de hidrogen, ştiind că la 10°C aceeaşi cantitate ocupă un volum de 12 dm³ la p = constant?

4. Cunoscîndu-se că la 20°C presiunea unei cantităţi de azot dintr-un recipient este de 2 atm, să se afle la ce temperatură azotul din recipient va avea presiunea de 6 atm?

5. Densitatea hidrogenului la 0°C şi 1 atm este egală cu 0,0899 g/dm³. Să se afle densitatea hidrogenului la 0°C şi 4 atm. (Înlocuiţi în relaţia (4) $V = \frac{m}{\rho}$.)

6. Într-un cilindru de oţel de 20 dm³ se află oxigen la 120 atm. Se consumă o parte din oxigen pentru sudură şi presiunea în cilindru scade la 50 atm. Ce volum de oxigen, în condiţii normale, a mai rămas în cilindru?

7. Densitatea oxigenului la 0°C şi 1 atm este egală cu 1,4289 g/dm³. Ce densitate va avea oxigenul la 27°C, dacă presiunea rămîne constantă? (În relaţia (5) se înlocuieşte $V = \frac{m}{\rho}$)

8. Un recipient de 20 dm³ conţine azot la temperatura de 20°C şi $p = 2$ atm. Care va fi presiunea azotului din recipient, dacă temperatura scade la 0°C?

9. La temperatura de 54°C şi presiunea de 10 atm un gaz ocupă un volum de 15 dm³. De cîte ori se măreşte volumul gazului, dacă acesta este adus în condiţii normale?

10. Ce volum ocupă 14,2 kg Cl_2 la temperatura de 273°C şi $p = 6$ atm?

11. Să se determine masa a 300 dm³ CO_2, în condiţii normale.

12. 11,2 dm³ dintr-un gaz necunoscut, la 0°C şi 1 atm, are aceeaşi masă ca şi 22,4 dm³ oxigen, în aceleaşi condiţii. Stabiliţi: a) Care este raportul între masa moleculelor din gazul necunoscut şi masa moleculelor de oxigen? b) Cîţi moli de gaz necunoscut sînt prezenţi?

13. Cîţi moli de CO_2 se găsesc într-un dm³ de CO_2, în condiţii normale? Cît va cîntări 1 dm³ de CO_2 în aceste condiţii?

14. Să se calculeze numărul de molecule din:
a) 1 mol azot, 1 mol oxigen, 1 mol amoniac
b) 1 dm³ azot, 1 dm³ oxigen, 1 dm³ amoniac
c) 1 g azot, 1 g oxigen, 1 g amoniac
la 0°C şi 760 torri.

15. Un gaz oarecare este reprezentat printr-un simbol X_n, n indicînd numărul atomilor dintr-o moleculă a elementului X. Se ştie că $6,023 \cdot 10^{23}$ atomi din elementul X au masa de 35,5 g. Dacă 11,2 dm³ de X_n la 0°C şi 1 atm au de asemenea masa de 35,5 g, care este valoarea lui n în X_n?

16. Cîte grame reprezintă: a) 1 mol HCl, b) 0,1 moli NH_3, c) 0,01 moli NaCl, d) 0,001 moli NH_4Cl, e) 2 kmoli SO_2, f) 10 kmoli FeS_2.

17. Într-o cameră de 48 m³ se arde sulf. Să se calculeze cantitatea de sulf necesară pentru a obţine o concentraţie de 2% în volume SO_2 în cameră.

18. Să se determine ce cantitate (masă) este conţinută în 200 m³ NH_3, la 227°C şi presiunea de 5 at? (1 atm = 1,033 at; înlocuiţi $n = \frac{m}{M}$ în relaţia (11)).

19. La ce presiune se află 2 moli oxigen, închişi într-o butelie de 2 dm³, ştiind că presiunea din butelie a fost măsurată la temperatura de 20°C?

20. Se dă un amestec de gaze: 0,5 moli CO_2; 33,6 dm³ CO; 8 g H_2; 0,001 kmoli N_2. Să se determine:
a) compoziţia în % moli a amestecului,
b) masa moleculară medie, densitatea medie şi densitatea în raport cu aerul a amestecului,
c) volumul de aer (cu 20% O_2 în volume) necesar pentru arderea amestecului.

21. Într-un rezervor de 8 dm³ se află, la temperatura de 35°C, un amestec de hidrogen şi azot. Ştiind că în rezervor se află 2 moli de azot şi că presiunea parţială a hidrogenului este de 0,8 atm, să se determine presiunea totală a amestecului de gaze.

22. 24 g cărbune incandescent reacţionează cu vaporii de apă şi rezultă 71,68 dm³ gaz de apă (considerat amestec echimolecular). Să se determine:
a) masa moleculară medie, densitatea medie şi densitatea în raport cu aerul a gazului de apă,
b) conţinutul în carbon al probei.

5.

REACȚII CHIMICE

Procesele prin care unele substanțe se transformă în alte substanțe, se numesc *reacții chimice*.

5.1. REACȚII REVERSIBILE. REACȚII IREVERSIBILE

Amoniacul se sintetizează industrial prin combinarea elementelor azot și hidrogen, în anumite condiții de lucru.

Analiza gazelor care părăsesc instalația arată că ele nu conțin numai amoniac (produsul de reacție), ci și o parte din materiile prime N_2 și H_2. În cazul în care sinteza se face la 500°C și 600 atm amestecul final conține 42% NH_3 și 58% ($N_2 + H_2$).

S-a constatat experimental că, dacă un volum oarecare de amoniac se închide într-un vas și se aduce la temperatura de 500°C și presiunea de 600 atm, după un timp, în vas se găsește un amestec de NH_3, N_2 și H_2. Deci o parte din amoniac s-a descompus în elementele componente. Analiza amestecului de gaze a arătat că el conține 42% NH_3 și 58% ($N_2 + H_2$).

Din compararea celor două procese descrise se desprinde concluzia că sinteza amoniacului din elemente și descompunerea lui au loc în aceleași condiții de lucru. Cele două reacții se produc deci în același timp: imediat ce s-a format NH_3, o parte din el se descompune în elemente și așa mai departe.

Cînd se scrie ecuația reacției de sinteză a amoniacului, trebuie să se arate faptul că în același timp are loc și reacția de descompunere a lui. În acest scop între substanțele implicate în reacție se trasează două săgeți ($\rightleftarrows$), care indică cele două sensuri opuse de desfășurare a reacției:

$$2N_2 + 3H_2 \rightleftarrows NH_3$$

— săgeata $\rightarrow$ indică reacția de sinteză a amoniacului;
— săgeata $\leftarrow$ indică reacția de descompunere a amoniacului.

Reacțiile chimice care, în anumite condiții de lucru, pot decurge în ambele sensuri se numesc *reacții reversibile*.

În cazul unei reacții reversibile se vor găsi totdeauna în prezență toate speciile chimice care participă la reacție.

Reacția reversibilă se desfășoară în cele două sensuri opuse pînă cînd concentrațiile compușilor ajung la anumite valori, care caracterizează *starea de echilibru*. Dacă nu se modifică condițiile de lucru aceste valori nu se schimbă. Într-adevăr, oricît timp s-ar păstra amestecul de gaze obținut în urma sintezei, ca și cel obținut în urma descompunerii amoniacului, în condițiile de temperatură și presiune amintite, compoziția lor rămîne neschimbată. Ea caracterizează *starea de echilibru*. Este însă suficient ca cel puțin una din condiții să se schimbe, pentru ca reacția reversibilă să reînceapă, continuînd pînă la atingerea din nou a stării de echilibru.

Factorii care influențează echilibrul chimic sînt: *concentrația speciilor chimice* care participă la echilibru, *temperatura* și *presiunea* (pentru gaze).

Toate reacțiile chimice sînt *procese de echilibru*. Unele dintre ele pot fi deplasate practic total într-unul din sensuri, deoarece reacția în sensul opus, nu se mai poate produce, în anumite condiții de lucru.

Reacțiile care decurg practic într-un singur sens se numesc *reacții ireversibile*.

Existența reacțiilor ireversibile se datorește deplasării echilibrului chimic practic total în direcția desfășurării reacției respective. Aceasta se întîmplă cînd cel puțin unul din produșii de reacție nu mai poate participa la reacția în sens invers. În acest fel, concentrația sa scade treptat, provocînd deplasarea echilibrului în direcția formării unei noi cantități din acel compus pînă la consumarea completă a reactanților.

Activități independente

1. Într-o eprubetă se pun 2 cm^3 HCl 1M. Se introduce puțină pilitură de fier. Se observă degajarea unui gaz și consumarea completă a fierului, pînă la dispariția sa din eprubetă.
2. Într-o altă eprubetă se pun 2 cm^3 de soluție de sulfat de cupru 1M. Se adaugă soluție de NaOH 1M, pînă cînd soluția albastră se decolorează complet. Se observă apariția unui precipitat albastru de hidroxid de cupru.
3. Peste hidroxidul de cupru din eprubetă se adaugă soluție de amoniac 1M. Se constată dispariția precipitatului și colorarea soluției în albastru intens.

Ce concluzie se poate trage în urma efectuării celor trei experiențe?

În toate cele trei cazuri, reacțiile s-au desfășurat pînă la consumarea completă a unuia dintre reactanți, deci au avut loc *reacții ireversibile*.

Echilibrul chimic se deplasează total în direcția în care din reacție rezultă:

1) un compus volatil, care degajîndu-se părăsește soluția:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

2) un compus greu solubil în apă (precipitat):

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

3) un compus foarte puțin disociat, de exemplu:

— apa: $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

— o combinație complexă foarte stabilă:

$$Cu(OH)_2 \downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Orice reacție chimică, indiferent dacă este reversibilă sau ireversibilă, se desfășoară cu o anumită *viteză*.

Clasificarea reacțiilor chimice după viteza cu care se produc

Reacțiile se clasifică, *după viteza* cu care se produc, în reacții *lente* și reacții *rapide*.

Factorii principali care influențează viteza de desfășurare a reacțiilor chimice sînt: natura și concentrația reactanților, temperatura și absența sau prezența catalizatorilor.

Activitate independentă. Într-o eprubetă turnați 2—3 cm^3 de apă oxigenată H_2O_2 și încălziți-o. Se observă o degajare slabă de gaz. Se ține la gura eprubetei o așchie de lemn cu puncte incandescente, care se va aprinde; deci gazul este oxigen. Repetați experiența cu o altă eprubetă cu 2—3 cm^3 H_2O_2 la care adăugați puțină pulbere de dioxid de mangan MnO_2. La încălzire se observă că degajarea oxigenului are loc cu viteză mult mai mare, deși MnO_2 nu se consumă.

În experiența prezentată dioxidul de mangan nu a intrat în reacție, dar a provocat mărirea vitezei de descompunere a apei oxigenate. Dioxidul de mangan a avut rol de *catalizator*.

Catalizatorii sînt substanțe chimice, care adăugate în cantități mici în mediul de reacție determină creșterea vitezei cu care aceasta se produce. Ei se regăsesc neschimbați calitativ și cantitativ la sfîrșitul reacției. Procesul poartă numele de *cataliză*.

Catalizatorii sînt indispensabili pentru industria chimică, deoarece asigură realizarea unor reacții care, în absența lor, ar fi mult prea lente pentru a putea fi folosite în procese industriale, sau de laborator.

Substanțele folosite drept catalizatori aparțin unor clase foarte diferite: metale fin divizate (nichel, platină, paladiu etc.), oxizi metalici (oxid de fier, dioxid de mangan, pentaoxid de vanadiu etc.), săruri (clorură de aluminiu, sulfat de mercur etc.), acizi (H_2SO_4).

Multe din reacțiile care au loc în organismele vii, avînd rol esențial pentru viață, sînt catalizate de substanțe organice numite *enzime*.

Clasificarea reacțiilor chimice după natura particulei transferate în cadrul reacției

S-a constatat că, în general, reacțiile pot fi considerate ca echilibre de tip donor ⇄ acceptor, în care o specie chimică cu rol de *donor* poate să cedeze o particulă, pe care o va primi o altă specie chimică cu rol de *acceptor*, prezentă în mediul de reacție. Echilibrele chimice se pot scrie în general:

$$\text{Donor} \rightleftarrows \text{Acceptor} + \text{Particulă}$$

Particula transferată de la donor la acceptor poate fi: proton, electron, ion sau moleculă.

Reacțiile chimice se pot clasifica după natura particulei transferate între donor și acceptor, în trei categorii principale:

— reacții cu transfer de protoni, sau reacții acido-bazice;
— reacții cu transfer de electroni, sau reacții de oxido-reducere (redox);
— reacții cu transfer de ioni sau molecule, numite și reacții de complexare.

În subcapitolele 5.2 și 5.3 vor fi prezentate primele două tipuri de reacții. Reacțiile cu transfer de ioni sau molecule se vor studia în anii următori.

5.2. REACȚII CU TRANSFER DE PROTONI. (TEORIA PROTOLITICĂ A ACIZILOR ȘI BAZELOR)

Reacțiile cu transfer de protoni sînt procese chimice în care participă specii chimice care pot să cedeze protoni și specii chimice care pot să accepte protonii cedați

În lecțiile de chimie din clasele a VII-a și a VIII-a ați învățat despre substanțe compuse numite *acizi*, de exemplu: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4. Toate aceste substanțe au în compoziția lor elementul hidrogen și prezintă, în soluție apoasă, proprietăți comune: au gust acru, înroșesc turnesolul, conduc curentul electric, în reacția lor cu unele metale (active) se degajă H_2.

De asemenea, ați învățat că o altă categorie de substanțe compuse o constituie *bazele* (exemple: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$). Toate aceste substanțe, în soluție apoasă, prezintă proprietăți comune: sînt leșioase, albăstresc turnesolul, conduc curentul electric. Acizii reacționează cu bazele formîndu-se săruri.

Din exemplele de baze date se observă că ele conțin în moleculă gruparea HO^-. S-a constatat însă că sînt și alte substanțe care prezintă toate proprietățile bazelor, dar în formula lor nu apare gruparea HO^-, de exemplu amoniacul, NH_3.

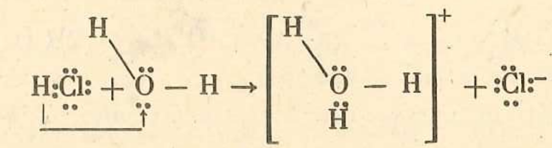
5.2.1. DEFINIREA ACIZILOR ȘI BAZELOR

În capitolul *Soluții*, s-a arătat că la dizolvarea acidului clorhidric în apă are loc procesul de ionizare, în urma căruia rezultă ioni de Cl^- și ioni de H^+. Se știe că ionul pozitiv de hidrogen este de fapt un proton, care avînd volumul foarte mic, se leagă imediat coordinativ de oxigenul moleculei de apă, formînd ionul de hidroniu H_3O^+.

Din reacția care are loc la dizolvarea acidului clorhidric gazos în apă:

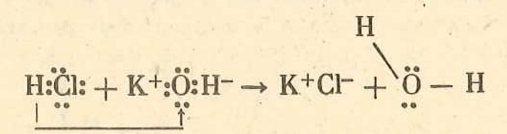
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

care se poate scrie evidențiind legăturile chimice:

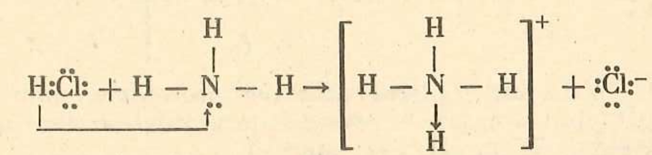


(1)

se observă că acidul clorhidric a cedat un ion de hidrogen (proton) apei, rezultînd ionul hidroniu H_3O^+ și ionul Cl^-. Acidul clorhidric cedează proton nu numai apei, ci și altor substanțe cu care reacționează:



(2)



(3)

Proprietatea de a ceda protoni o manifestă toți acizii. Pe baza ei chimiștii Brönsted și Lowry au dat definiția protolitică a acizilor:

Acizii sînt substanțe capabile de a ceda unul sau mai mulți protoni.

Astfel se lărgește conținutul noțiunii de acid. În această concepție, sînt considerați acizi și substanțele de mai jos:

ionul amoniu	$NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_3$
ionul sulfat acid	$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$

După numărul protonilor cedați de o moleculă, acizii se clasifică în:

— monobazici: HCl, HI, HNO_3;

— polibazici:
  - dibazici: H_2S, H_2CO_3, H_2SO_4;
  - tribazici: H_3PO_4, H_3AsO_3.

Acizii polibazici cedează protonii (ionizează) în trepte. De exemplu, H_2SO_4 ionizează în apă în două trepte:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \quad (4)$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad (5)$$

În toate reacțiile (1) — (5) protonul cedat de acid este acceptat de către o altă specie chimică, deoarece el nu poate exista liber în soluție.

De asemenea, în reacția de neutralizare:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$H{:}\ddot{Cl}{:} + Na^+H{:}\ddot{O}{:}^- \rightarrow Na^+Cl^- + H - \ddot{O}{:} \quad (6)$$

se observă că protonul cedat de acidul clorhidric este acceptat de hidroxiul de sodiu, care este o bază. Aceeași tendință de a accepta protoni o au și alte baze, de exemplu: KOH (vezi reacția (2)), $Ca(OH)_2$:

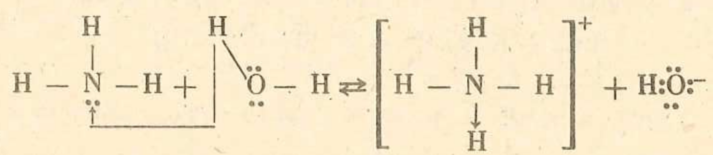
$$2H{:}\ddot{Cl}{:} + Ca^{2+}2H{:}\ddot{O}{:}^- \rightarrow Ca^{2+}\,2Cl^- + 2H_2O \quad (7)$$

Pe baza proprietății de a accepta protoni, s-a dat definiția protilitică a bazelor

Bazele sînt substanțele capabile de a accepta unul sau mai mulți protoni.

Conform acestei definiții, noțiunea de bază se lărgește, cuprinzînd alături de hidroxizi și substanțe care nu conțin grupare HO^-.

Astfel, amoniacul este o bază, deoarece acceptă un proton de la acizi (vezi reacția (3)), sau de la apă, pe care îl fixează la un dublet neparticipant al azotului:



De asemenea, sînt baze, conform definiției protolitice, ionii radical acid (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HSO_4^- etc.), deoarece ei pot accepta protoni trecînd în acizii corespunzători (HCl, HSO_4^-, HCO_3^-, H_2SO_4 etc.).

După numărul protonilor acceptați de o moleculă, bazele se clasifică în:

— monoacide: KOH, NaOH, CsOH

— poliacide:
- diacide: $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$
- triacide: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$

Din examinarea reacțiilor (1) — (8) se constată următoarele:

— Orice acid, prin cedare de protoni se transformă într-o specie chimică cu caracter de bază *(baza conjugată acidului)*. Deci *unui acid* îi corespunde *o bază conjugată*.

Exemple:		
Cl^-	este baza conjugată a acidului	HCl;
NH_3	» » » » »	NH_4^+;
HSO_4^-	» » » » »	H_2SO_4;

— Orice bază, prin acceptare de H^+ se transformă într-o specie chimică cu caracter acid *(acidul conjugat bazei)*. Deci *unei baze* îi corespunde *un acid conjugat*.

Exemple:		
HCl	este acidul conjugat al bazei	Cl^-;
Na^+	» » » » »	NaOH;
NH_4^+	» » » » »	NH_3
HSO_4^-	» » » » »	SO_4^{2-}

5.2.2. AMFOLIȚI ACIDO-BAZICI. IONIZAREA APEI

Din examinarea reacțiilor în care acizii și bazele își manifestă caracterul specific, în prezența apei, se observă următoarele:

— în reacțiile (1), (4) și (5) apa acceptă un proton transformîndu-se în ion hidroniu: apa se comportă ca o *bază*;

— în reacția (8) apa cedează un proton, trecînd în ion hidroxil: apa se comportă ca un *acid*.

Deci apa poate atît să cedeze, cît și să accepte protoni, în funcție de mediul în care se găsește.

Aceeași observație se poate face în cazul anionului sulfat acid HSO_4^-: el poate accepta un proton trecînd în H_2SO_4, deci se comportă ca *bază* (reacția (4)), dar poate și să cedeze un proton H^+, trecînd în SO_4^{2-} deci se comportă ca acid (reacția (5)).

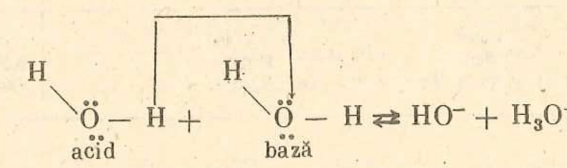
De asemenea, din experiența efectuată la subcapitolul 1.5.3.2 (pag. 19) s-a tras concluzia că $Al(OH)_3$ poate reacționa atît cu acizi (are caracter bazic), cît și cu baze (are caracter acid).

Există deci substanțe care, în funcție de mediul în care se află, se pot comporta fie ca acizi, fie ca baze.

Substanțele care, în funcție de mediu, pot atît să cedeze, cît și să accepte protoni, au caracter amfoter și se numesc amfoliți acido-bazici.

Apa este deci un amfolit acido-bazic: ea cedează protoni în mediu bazic și acceptă protoni în mediu acid.

Schimbul de ioni H^+ poate avea loc și între moleculele de apă, dar în proporție foarte mică, în cadrul procesului de ionizare a apei:



(9)

Se observă că în reacția de ionizare a apei (9) unui ion H_3O^+ îi corespunde un ion HO^-; în apa pură concentrația celor doi ioni este egală.

Pentru simplificare, în locul ionilor H_3O^+ se pot scrie ionii H^+, deși aceștia nu pot exista liberi în soluție; reacția de ionizare a apei poate fi scrisă simplificat astfel:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-. \quad (10)$$

Concentrația molară a ionilor de hidrogen și hidroxil la echilibru se notează: $[H^+]$ și $[HO^-]$.

În cazul apei pure la echilibru:

$$[H^+] = [HO^-],$$

relație care indică un *mediu neutru* din punct de vedere acido-bazic.

Produsul concentrațiilor ionilor apei, numit și *produsul ionic al apei*, este constant la o temperatură dată. Astfel, la temperatura de 25°C acest produs are valoarea:

$$[H^+]\cdot[HO^-] = 10^{-14}\left(\frac{mol}{l}\right)^2$$

și deci:

$$[H^+] = [HO^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\left(\frac{mol}{l}\right).$$

Orice soluţie în care: $[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}\left(\frac{mol}{l}\right)$ este o *soluţie neutră* din punct de vedere acido-bazic.

În *soluţiile acide* concentraţia ionilor de H^+ este mai mare decît concentraţia ionilor de HO^-:

$$[H^+] > [HO^-], \text{ deci } [H^+] > 10^{-7}\left(\frac{mol}{l}\right).$$

În *soluţiile bazice* concentraţia protonilor este mai mică decît concentraţia ionilor hidroxil:

$$[H^+] < [HO^-], \text{ deci } [H^+] < 10^{-7}\left(\frac{mol}{l}\right).$$

Caracterul acid, bazic sau neutru al unei soluţii se poate pune în evidenţă prin colorarea caracteristică a unui indicator acido-bazic introdus în soluţie.

Un *indicator acido-bazic* este o substanţă care îşi schimbă structura şi culoarea în funcţie de concentraţia ionilor H_3O^+ sau HO^- din soluţia în care este introdus.

În tabelul 5.1. sînt date cîteva exemple de indicatori acido-bazici.

Tabelul 5.1

Cîţiva indicatori acido-bazici şi culorile lor caracteristice în medii neutru, acid şi bazic

Indicator	Culoarea în mediu		
	neutru	acid	bazic
Fenolftaleină	Incolor	Incolor	Roşu carmin
Turnesol	Violet	Roşu	Albastru
Metiloranj	Portocaliu	Roşu	Galben

5.2.3. REACŢIA DE NEUTRALIZARE

Din compararea ecuaţiilor reacţiilor chimice (2), (3), (6) şi (7) scrise la subcapitolul 5.2.1. (pag. 65, 66) se observă că în urma reacţiilor dintre un acid şi o bază se formează totdeauna o sare şi apă.

Reacţia dintre un acid şi o bază în urma căreia se formează o sare şi apă se numeşte reacţie de neutralizare.

Valoarea coeficienţilor care precedă formulele acizilor şi bazelor în ecuaţiile reacţiilor de neutralizare indică numărul de moli de acid necesari pentru a neutraliza o anumită bază şi invers. De exemplu:

— din reacţia (2) se vede că pentru a neutraliza un mol de HCl este nevoie de 1 mol de KOH. Dar, după cum s-a arătat la subcapitolul 3.3.3, $1M_{HCl} = 1E_{g_{HCl}}$ şi $1M_{KOH} = 1E_{g_{KOH}}$;

— din reacţia (7) se observă că pentru a neutraliza un mol de $Ca(OH)_2$ sînt necesari 2 moli de HCl; dar $1M_{Ca(OH)_2} = 2E_{g_{Ca(OH)_2}}$ şi $2M_{HCl} = 2E_{g_{HCl}}$, deci şi în acest caz $1E_{g_{Ca(OH)_2}}$ a reacţionat cu $1E_{g_{HCl}}$.

În *reacţiile de neutralizare*, totdeauna *un echivalent gram de acid reacţionează cu un echivalent gram de bază.*

● Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice dintre H_2SO_4 şi NaOH şi dintre $Al(OH)_3$ şi H_2SO_4 şi demonstraţi valabilitatea regulii enunţate anterior.

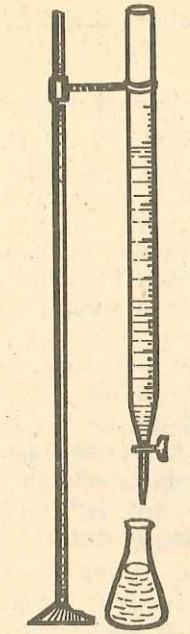


Fig. 5.1. Bureta.

Reacţia de neutralizare are numeroase aplicaţii practice, atît în industrie, pentru prepararea de săruri, cît şi în laborator, pentru determinarea cantităţii de acid sau de bază dintr-o soluţie. În ultimul caz se utilizează o instalaţie de tipul celei din figura 5.1.

La reacţia de neutralizare pot participa şi substanţe care nu sînt acizi, sau baze, în conformitate cu definiţia protolitică; astfel de substanţe, cum sînt oxizii, prezintă caracter acid sau bazic, de exemplu:

$$\underset{\text{dioxid de carbon}}{CO_2} + \underset{\text{hidroxid de calciu}}{Ca(OH)_2} \rightarrow \underset{\text{carbonat de calciu}}{CaCO_3} + HOH$$

$$\underset{\text{oxid de calciu}}{CaO} + \underset{\text{acid clorhidric}}{2HCl} \rightarrow \underset{\text{clorură de calciu}}{CaCl_2} + HOH$$

Oxizii nemetalici au caracter acid, deoarece ei pot reacţiona cu bazele formînd săruri şi apă. Oxizii nemetalici, care în reacţie cu apa formează acizi, poartă numele de *anhidride acide* (de exemplu CO_2, SO_2, SO_3).

Oxizii metalici au *caracter bazic*, dacă ei pot reacţiona cu acizii formînd săruri şi apă. Unii oxizi metalici reacţionează cu apa formînd hidroxizii corespunzători (de exemplu CaO, MgO).

Se cunosc şi oxizi care pot reacţiona atît cu acizi, cît şi cu baze: ei au *caracter amfoter*.

5.2.4. ACIZI TARI, ACIZI SLABI. BAZE TARI, BAZE SLABE

Demonstraţie experimentală. În fiecare din baloanele care intră în alcătuirea instalaţiei din figura 5.2. se introduce cîte 1 g de zinc. Se toarnă în primul balon 50 cm^3 soluţie de HCl 1*M*, iar în al 2-lea 50 cm^3 soluţie de acid acetic 1*M*. După cîteva minute se observă că nivelul apei în bureta aflată în legătură cu balonul în care se află HCl şi Zn a coborît mai mult decît în bureta legată de balonul cu CH_3COOH şi Zn. Fenomenul s-a datorat dezlocuirii apei din burete de către H_2 degajat din reacţiile ce au avut loc între Zn şi protonii apăruţi în fiecare soluţie în urma ionizării acizilor):

$$Zn + 2H^+ \xrightarrow{2e^-} Zn^{2+} + 2H;$$

$$2H \rightarrow H_2\uparrow$$

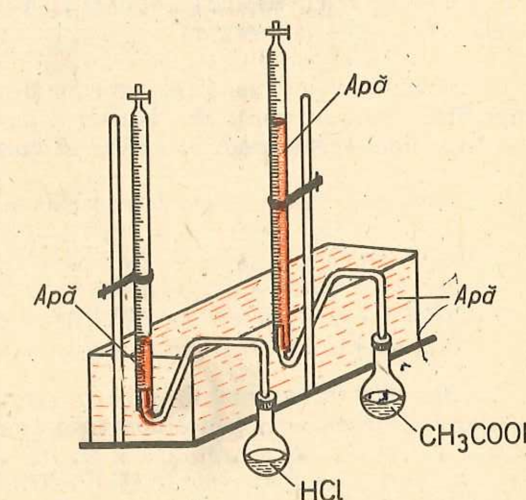


Fig. 5.2. Instalaţie pentru compararea tăriei acizilor pe baza cantităţii de H_2 degajate în reacţia dintre acid şi zinc.

Volumul mai mare de hidrogen degajat din reacţia acidului clorhidric cu zinc dovedeşte că în soluţia de HCl sînt mai mulţi protoni decît în soluţia de CH_3COOH de aceeaşi concentraţie şi volum.

Reacţiile care au loc la dizolvarea în apă a acizilor clorhidric şi acetic sînt:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \quad (11)$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad (12)$$

S-a determinat experimental că în soluţii $0{,}001M$, procentul de molecule ionizate este de 99% în cazul HCl şi de 12% pentru CH_3COOH. Echilibrul (11) poate fi considerat total deplasat spre dreapta şi se va nota numai săgeata care indică acest sens (→), ca în reacţia (1) de la pag. 65.

Acizii care în soluţie apoasă pot fi consideraţi practic total ionizaţi în ioni H_3O^+ şi în baza conjugată, se numesc *acizi tari*.

Exemple de acizi tari: HCl, HNO_3, H_2SO_4, HBr, $HClO_4$.

Acizii care în soluţie apoasă nu sînt ionizaţi complet se numesc *acizi slabi*. Cantităţile de protoni puşi în libertate în volume egale de soluţii echinormale ale diferiţilor acizi slabi, variază în funcţie de natura acidului. Deci în cadrul categoriei de acizi slabi, unii acizi sînt mai tari decît alţii. De exemplu, în funcţie de tăria lor, următorii acizi slabi, se aranjează în ordinea:

$$\underrightarrow{H_2O,\ H_2S,\ CH_3COOH,\ HNO_2,\ HF,\ H_3PO_4,\ H_3O^+}$$

creşte tăria acidului slab

Analog acizilor, există *baze tari* şi *baze slabe*.

Bazele care ionizează total în soluţie apoasă se numesc *baze tari*. De exemplu: KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$.

Bazele care nu ionizează total în soluţie apoasă se numesc *baze slabe*. De exemplu: NH_3, $Zn(OH)_2$.

Bazele slabe se pot ordona în funcţie de tăria lor, unele fiind mai slabe decît altele. De exemplu:

$$\underrightarrow{H_2O,\ Al(OH)_3,\ Mg(OH)_2,\ CH_3COO^-,\ NH_3,\ CO_3^{2-},\ HO^-}$$

creşte tăria bazei slabe

În soluţiile de acizi slabi, precum şi în cele de baze slabe, se găsesc totdeauna împreună ionii proveniţi din ionizarea acidului cu molecule de acid neionizate şi respectiv, ionii proveniţi din ionizarea bazei şi molecule de bază neionizate.

Activitate independentă. Introduceţi într-o eprubetă un vîrf de spatulă de acetat de sodiu solid, peste care turnaţi 2—3 cm^3 soluţie de acid clorhidric $1M$.
Într-o altă eprubetă introduceţi un vîrf de spatulă de clorură de amoniu şi picuraţi soluţie de hidroxid de sodiu $4M$.
Deasupra gurii fiecărei eprubete ţineţi cîte o hîrtie de filtru pe care aţi picurat soluţie de turnesol. Explicaţi culoarea.

Colorarea turnesolului în roşu şi mirosul caracteristic de oţet, pun în evidenţă degajarea din prima eprubetă a acidului acetic, rezultat din reacţia:

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow NaCl + CH_3COOH \uparrow$$

Colorarea turnesolului în albastru şi mirosul caracteristic de amoniac, pun în evidenţă degajarea din a 2-a eprubetă a amoniacului, rezultat din reacţia:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 \uparrow + H_2O$$

Rezultatele celor două experienţe ne conduc la concluzia că:

Acizii tari deplasează (pun în libertate) acizii slabi din sărurile lor; bazele tari scot bazele slabe din sărurile lor.

Acelaşi fenomen se întîmplă şi atunci cînd un acid slab acţionează asupra sării provenite de la un acid şi mai slab decît el, precum şi atunci cînd o bază slabă se pune în contact cu o sare provenită de la o bază mai slabă decît ea.

Deci, regula de mai sus se poate formula într-un mod mai general:

Orice acid poate deplasa (pune în libertate) acizii mai slabi decît el din sărurile lor şi orice bază poate scoate bazele mai slabe decît ea din sărurile lor.

O aplicaţie a acestei proprietăţi este obţinerea unor acizi şi a unor baze din sărurile lor, prin metoda dezlocuirii.

Între tăria unui acid şi tăria bazei sale conjugate, precum şi între tăria unei baze şi tăria acidului ei conjugat, există o strînsă interdependenţă: cu cît un acid este mai tare, cu atît baza conjugată care îi corespunde este mai slabă şi invers. Această regulă are următoarele consecinţe:

— bazele conjugate ale acizilor tari (de exemplu: Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-) sînt atît de slabe încît sînt inactive din punct de vedere acido-bazic;

— acizii conjugaţi ai bazelor tari (de exemplu: K^+, Na^+,) sînt atît de slabi, încît sînt inactivi din punct de vedere acido-bazic;

— acizii conjugaţi ai bazelor slabe (de exemplu: NH_4^+, CH_3COOH) sînt mai tari decît este apa ca bază şi pot reacţiona cu ea cedîndu-i protoni (vezi reacţia (12));

— bazele conjugate ale acizilor slabi (de exemplu: NH_3, CH_3COO^-, HCO_3^-) sînt mai tari decît este apa ca acid şi pot reacţiona cu ea acceptînd protoni (vezi reacţia (8)).

O consecinţă a acestor proprietăţi o constituie *hidroliza sărurilor*.

5.2.5. HIDROLIZA SĂRURILOR

Activitate independentă. În 4 eprubete introduceţi cîte 2—3 cm^3 din una din soluţiile apoase $1M$ ale următoarelor săruri, conform tabelului 5.2, iar în a 5-a eprubetă turnaţi apă distilată. În fiecare eprubetă se adaugă 2—3 picături de soluţie de turnesol. Observaţi schimbarea culorii din fiecare eprubetă şi notaţi-o în tabel. Ce concluzii trageţi privind caracterul acido-bazic al soluţiilor de săruri?

Tabelul 5.2

Rezultatele experienţelor efectuate la activitatea independentă

Nr. eprubetă	1	2	3	4	5
Sare dizolvată	NaCl	NH_4Cl	Na_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	—
— Culoarea turnesolului în soluţie					

Din experienţele efectuate se pot trage următoarele concluzii:

— În urma dizolvării sărurilor provenite de la acizi tari şi baze tari (de exemplu NaCl) există în soluţie apoasă, datorită ionizării sării, numai specii chimice inactive din punct de vedere acido-bazic, care nu pot reacţiona cu apa. În astfel de soluţii $[H_3O^+] = [HO^-]$, deoarece aceşti ioni provin numai din ionizarea apei.

Soluţiile apoase de săruri provenite de la acizi tari şi baze tari sînt neutre din punct de vedere acido-bazic.

— În urma dizolvării sărurilor provenite de la un acid tare şi o bază slabă (de exemplu NH_4Cl) există, în soluţie apoasă, datorită ionizării sării, baze inactive din punct de vedere acido-bazic (de exemplu Cl^-) şi acizi slabi mai tari decît apa (de exemplu NH_4^+) care vor reacţiona imediat cu apa. În cazul exemplului dat au loc reacţiile:

$$NH_4Cl \xrightarrow{\text{ionizare}} NH_4^+ + Cl^- \quad (13)$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \quad (14)$$

prin însumarea reacţiilor (13) şi (14) se obţine reacţia (15):

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_3 + Cl^- + H_3O^+ \quad (15)$$

deci $[H_3O^+]$ va fi mai mare decît $[HO^-]$ proveniţi numai din ionizarea apei şi soluţia de sare va avea *caracter acid.*

Soluţiile de săruri provenite de la acizi tari şi baze slabe au caracter acid.

— În urma dizolvării sărurilor provenite de la o bază tare şi un acid slab (de exemplu Na_2CO_3) există în soluţie apoasă, datorită ionizării sării, acizi inactivi din punct de vedere acido-bazic (de exemplu Na^+) şi baze slabe mai tari decît apa (de exemplu CO_3^{2-}) care vor reacţiona imediat cu apa. În cazul exemplului dat au loc reacţiile:

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{ionizare}} 2Na^+ + CO_3^{2-} \quad (16)$$

$$CO_3^{2-} + 2HOH \rightleftarrows 2HO^- + H_2CO_3 \begin{smallmatrix} \nearrow CO_2\uparrow \\ \searrow HOH \end{smallmatrix} \quad (17)$$

prin însumarea reacţiilor (16) şi (17) se obţine reacţia (18)

$$Na_2CO_3 + 2HOH \rightarrow 2Na^+ + 2HO^- + H_2CO_3 \begin{smallmatrix} \nearrow CO_2\uparrow \\ \searrow H_2O \end{smallmatrix} \quad (18)$$

deci $[HO^-]$ va fi mai mare decît $[H_3O^+]$ proveniţi numai din ionizarea apei şi soluţia va avea *caracter bazic.*

Soluţiile de săruri provenite de la baze tari şi acizi slabi au caracter bazic.

— În urma dizolvării sărurilor provenite de la acizi slabi şi baze slabe (de exemplu $(NH_4)_2CO_3$) există în soluţie apoasă, datorită ionizării sării, acizi slabi (de exemplu NH_4^+) şi baze slabe (de exemplu CO_3^{2-}) mai tari decît apa, care vor reacţiona imediat cu aceasta. În cazul exemplului dat au loc reacţiile:

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\text{ionizare}} 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \quad (19)$$

$$2NH_4^+ + 2HOH \rightleftarrows 2NH_3 + 2H_3O^+ \quad (20)$$

$$CO_3^{2-} + 2HOH \rightleftarrows 2HO^- + H_2CO_3 \begin{smallmatrix} \nearrow CO_2\uparrow \\ \searrow HOH \end{smallmatrix} \quad (21)$$

prin însumarea reacţiilor (19) — (21) se obţine reacţia (22):

$$(NH_4)_2CO_3 + 4HOH \rightarrow 2NH_3 + 2H_3O^+ + 2HO^- + H_2CO_3 \begin{smallmatrix} \nearrow CO_2\uparrow \\ \searrow HOH \end{smallmatrix} \quad (22)$$

deci în soluţie apar concentraţii suplimentare de ioni H_3O^+ şi HO^- faţă de cei proveniţi din ionizarea apei. Deoarece, tăria acidului H_2CO_3 este mai mică decît tăria bazei NH_3, $[H_3O^+] < [HO^-]$ şi deci soluţia de carbonat de amoniu are *caracter bazic.*

Soluţiile sărurilor care provin de la acizi slabi şi baze slabe au, fie caracter acid, fie caracter bazic, în funcţie de tăria mai mare a acidului sau a bazei. Dacă tăria acidului este egală cu tăria bazei, soluţia are caracter neutru (de exemplu soluţia de acetat de amoniu).

Sărurile provenite: de la acizi tari şi baze slabe, de la baze tari şi acizi slabi, precum şi de la acizi slabi şi baze slabe, pun în libertate în soluţie, prin ionizare, ioni care sînt acizi sau baze mai tari ca apa şi reacţionează imediat cu ea. În urma acestor reacţii apar în soluţie cantităţi suplimentare de ioni H_3O^+ sau(şi) HO^- faţă de cei formaţi numai prin ionizarea apei: se imprimă astfel soluţiei un caracter acid sau bazic.

Procesul care are loc la dizolvarea unor săruri în apă, prin care ioni proveniţi prin ionizarea sării reacţionează cu molecule de apă, poartă numele de hidroliza sărurilor.

5.3. REACŢII CU TRANSFER DE ELECTRONI. REACŢII DE OXIDO-REDUCERE (REACŢII REDOX)

5.3.1. DEFINIREA REACŢIILOR DE OXIDO-REDUCERE (REDOX)

În studiul chimiei din clasele a VII-a şi a VIII-a s-au întîlnit o serie de reacţii chimice de oxidare (arderi în oxigen, reacţia acidului sulfuric concentrat şi acidului azotic concentrat cu carbonul etc.), precum şi de reducere (reacţia oxidului de fier cu hidrogenul, a oxidului de cupru cu carbonul etc.).

În toate aceste cazuri prin *oxidare* s-a înţeles procesul chimic în urma căruia se fixează oxigenul la o substanţă simplă sau compusă, iar prin *reducere* procesul chimic în urma căruia se îndepărtează oxigenul dintr-un compus oxigenat.

Pe baza cunoaşterii structurii electronice a elementelor se poate da acestor fenomene o interpretare electronică.

Procesul în care se cedează electroni poartă numele de oxidare, iar cel în care se acceptă electroni se numeşte reducere.

Deoarece *electronii nu pot exista liberi*, pentru ca o specie chimică să cedeze electroni (oxidîndu-se) trebuie ca ea să se găsească în prezenţa altei specii chimice capabile să accepte aceşti electroni (să se reducă). Din acest motiv nu pot exista independent numai reacţii de oxidare şi nici numai reacţii de reducere, ci au loc totdeauna reacţii care cuprind ambele procese, adică *reacţii de oxido-reducere*, sau *reacţii redox*.

De exemplu:

— arderea magneziului în oxigen

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO \quad (4e^- \text{ de la Mg la O}) \qquad \text{reacţie de oxido-reducere}$$

$$2Mg \xrightarrow{-4e^-} 2Mg^{2+} \qquad \text{reacţie de oxidare}$$

$$2O \xrightarrow{+4e^-} 2O^{2-} \qquad \text{reacţie de reducere}$$

— formarea sulfurii de calciu

$$Ca + S \rightarrow CaS \quad (2e^- \text{ de la Ca la S}) \qquad \text{reacţie de oxido-reducere}$$

$$Ca \xrightarrow{-2e^-} Ca^{2+} \qquad \text{reacţie de oxidare}$$

$$S \xrightarrow{+2e^-} S^{2-} \qquad \text{reacţie de reducere}$$

Deci reacțiile de oxido-reducere sînt reacții cu transfer de electroni.

Reacția chimică în care are loc un transfer de electroni de la o specie chimică (donor), care poate ceda electroni, la o alta (acceptor), care poate primi electroni, se numește reacție de oxido-reducere sau reacție redox.

Donorul de electroni se oxidează; el este un *agent reducător*. Acceptorul de electroni se reduce; el este un *agent oxidant*.

Agenții oxidanți pot să aparțină unor clase diferite de substanțe: simple, cum sînt nemetalele (F_2, O_2, Cl_2, S), sau compuse: apa oxigenată, unii oxiacizi (H_2SO_4 concentrat, HNO_3), unele săruri ($KClO_3$, $KMnO_4$ etc.).

Agenți reducători pot fi: metale (K, Na, Al etc.), H_2, C, CO etc.

5.3.2. STABILIREA COEFICIENȚILOR STOECHIOMETRICI ÎN ECUAȚIILE REACȚIILOR CU TRANSFER DE ELECTRONI

Pentru a putea determina elementul care se oxidează și cel care se reduce, s-a convenit să se atribuie tuturor elementelor (libere sau din combinații) o anumită stare de oxidare, număr de oxidare, notat N.O.

În compușii ionici numerele de oxidare ale ionilor corespund sarcinilor lor reale; în majoritatea cazurilor însă numărul de oxidare corespunde unei sarcină convenționale.

Numerele de oxidare se stabilesc după următoarele reguli.

1. Elementele în stare liberă (atomică sau moleculară) au numărul de oxidare zero. Exemple: $\overset{0}{Cu}$, $\overset{0}{H_2}$, $\overset{0}{O_2}$.

2. În compușii ionici elementele au numărul de oxidare egal cu numărul de electroni cedați sau primiți în procesul de formare a ionilor. Exemple: $\overset{+2}{Mg}\overset{-2}{O}$, $\overset{+2}{Ca}\overset{-2}{S}$.

3. În compușii covalenți atomului de hidrogen i se atribuie N.O. = + 1, și atomului de oxigen N.O. = −2; numărul de oxidare al celorlalte elemente se stabilește ținînd seama de regula următoare: suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor elementelor componente este egală cu zero. Exemple: $\overset{-3}{N}\overset{+1}{H_3}$, $\overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}$, $\overset{+1}{H_2}\overset{+6}{S}\overset{-2}{O_4}$, $\overset{+1}{Na_3}\overset{+5}{P}\overset{-2}{O_4}$.

4. Într-un ion poliatomic atomului de hidrogen și celui de oxigen li se atribuie totdeauna aceleași valori (+1, respectiv −2), dar în acest caz suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor elementelor componente este egală cu sarcina electrică a ionului poliatomic. Exemple: $\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3^-}$, $\overset{+6}{S}\overset{-2}{O_4^{2-}}$, $\overset{+4}{C}\overset{-2}{O_3^{2-}}$.

Noțiunea de *stare de oxidare*, sau *număr de oxidare* N.O., a fost introdusă în mod convențional și este folosită pentru a stabili dacă o reacție este, sau nu, de tip redox și în caz afirmativ pentru a se calcula coeficienții stoechiometrici.

Pentru aflarea coeficienților reactanților și produșilor de reacție în ecuația unei reacții redox, se parcurg cîteva etape. De exemplu, în cazul reacției dintre acidul azotic concentrat și carbon, aceste etape sînt:

— se scriu formulele chimice ale reactanților și ale produșilor de reacție:

$$HNO_3 + C \rightarrow NO + CO_2 + H_2O$$

— se stabilește numărul de oxidare al fiecărui element înainte și după reacție:

$$\overset{+1}{H}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} + \overset{0}{C} \rightarrow \overset{+2}{N}\overset{-2}{O} + \overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$$

și se constată care dintre elemente și-au modificat N.O.; în exemplul dat: azotul s-a redus și carbonul s-a oxidat;

— se scriu procesele parțiale de oxidare și de reducere care au loc:

$\overset{+5}{N} \xrightarrow{+3e^-} \overset{+2}{N}$ proces de reducere; HNO_3 este agent oxidant;

$\overset{0}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{+4}{C}$ proces de oxidare; C este agent reducător;

— se egalează numărul de electroni cedați cu numărul de electroni acceptați în cele două reacții, înmulțind termenii din fiecare reacție cu cifra obținută prin împărțirea celui mai mic multiplu comun (în exemplu: 12) al numerelor de electroni transferați (în exemplu: +3 și −4), la numărul de electroni care intervine în fiecare reacție parțială:

$$\left.\begin{array}{ll} \overset{+5}{N} \xrightarrow{+3e^-} \overset{+2}{N} & \times 4 \\ \overset{0}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{+4}{C} & \times 3 \end{array}\right| \longrightarrow \begin{array}{l} 4\overset{+5}{N} \xrightarrow{+12e^-} 4\overset{+2}{N} \\ 3\overset{0}{C} \xrightarrow{-12e^-} 3\overset{+4}{C} \end{array}$$

— se scriu coeficienții astfel determinați pentru elementele care se oxidează și care se reduc, drept coeficienți ai substanțelor participante la reacția redox, care conțin aceste elemente:

$$4HNO_3 + 3C \rightarrow 4NO + 3CO_2 + H_2O$$

— se calculează coeficienții celorlalte substanțe care intervin în reacție, fără să participe la transferul de electroni (în exemplu: H_2O), în modul cunoscut, pe baza legii conservării masei:

$$4HNO_3 + 3C \rightarrow 4NO + 3CO_2 + 2H_2O$$

● Aplicați această metodă la stabilirea coeficienților în cazul reacțiilor:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Echivalentul gram al unei substanțe care participă la o reacție redox, se calculează împărțind masa ei molară la numărul de electroni pe care îi primește, sau îi cedează în reacția respectivă:

$$E_g = \frac{\text{Masa molară a substanței}}{\text{Numărul de electroni cedați, sau acceptați de o moleculă}}$$

De exemplu, echivalentul gram al acidului azotic în reacția cu carbonul este:

$$E_{g_{HNO_3}} = \frac{M_{HNO_3}}{3} = \frac{63}{3} = 21 \text{ g}$$

O soluție de HNO_3 10 *N* preparată pentru a fi folosită în reacția cu carbonul, conține zece echivalenți gram de HNO_3, adică 210 g de HNO_3, într-un dm^3 (litru) de soluție.

● Calculați echivalentul gram al permanganatului de potasiu $KMnO_4$ în reacția cu $FeSO_4$ în mediu de acid sulfuric.

În orice reacție redox, un echivalent gram de oxidant reacționează cu un echivalent gram de reducător.

O constatare analoagă s-a făcut și în cazul reacțiilor dintre acizi și baze (pag. 68). Se trage concluzia că **toate reacțiile chimice se produc echivalent la echivalent.**

5.3.3. APLICAȚII ALE REACȚIILOR CU TRANSFER DE ELECTRONI. ELECTROLIZA

Transferul de electroni de la donor la acceptor poate fi pus practic în evidență în procesul de *electroliză*. Pentru înțelegerea acestui proces electrochimic este necesară precizarea cîtorva noțiuni.

Substanțele care permit trecerea curentului electric se numesc substanțe *conductoare*, sau *conductori*.

Cei mai buni conductori sînt *metalele*, care din acest motiv sînt folosite la confecționarea firelor electrice. Conductibilitatea lor electrică, precum și a grafitului, se datorește structurii cristaline particulare (vezi 2.5 și 2.4).

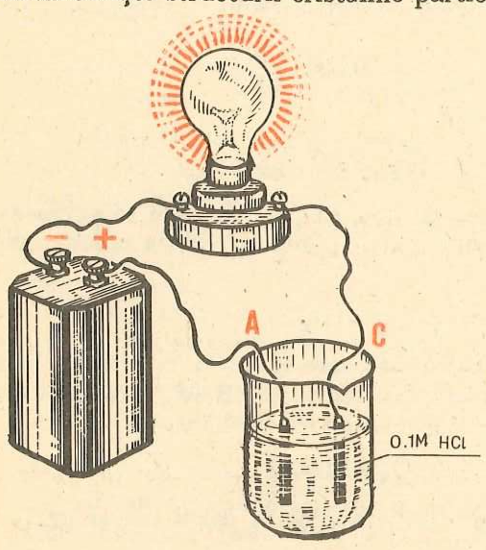


Fig. 5.3. Curentul electric trece prin soluțiile de electroliți.

Demonstrație experimentală. Într-un vas cu apă distilată se introduc două bastonașe de cărbune care constituie electrozii. Electrozii se leagă la polii unei surse de curent electric (de ex un acumulator). Electrodul legat la polul pozitiv (+) al sursei se numește *anod (A)*, iar cel legat la polul negativ (—), poartă numele de *catod (C)* (vezi fig. 5.3).
În circuit se intercalează un bec. Cînd se închide circuitul, se constată că becul nu se aprinde. Înseamnă că prin apa pură nu trece curentul electric. Se înlocuiește apa cu o soluție diluată de acid clorhidric (de ex. 0,1 *M*); se observă că becul se aprinde. Ce concluzie trageți?

Există și substanțe care permit trecerea curentului electric, numai dacă se găsesc în stare topită, sau în soluție. Astfel de substanțe poartă numele de *electroliți* (de exemplu: acizii, bazele, sărurile).

Conductibilitatea lor electrică se datorește prezenței ionilor apăruți în urma ionizării electroliților.

Substanțele care nu pot conduce curentul electric în nici o stare, sînt *neelectroliți*. De exemplu: sulful, ebonita, masele plastice, care se folosesc ca *izolatori*.

Electroliza este procesul care se produce la trecerea curentului electric prin soluția unui electrolit, sau printr-un electrolit topit.

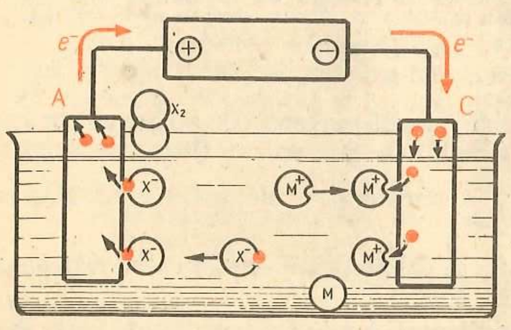


Fig. 5.4. Dirijarea ionilor de către cîmpul electric.

În general, în orice proces de electroliză se disting următoarele etape (care pot fi urmărite schematic în figura 5.4):

— în soluția de electrolit (de exemplu MX), sau în topitură, se găsesc ioni pozitivi (în exemplu M^+) și ioni negativi (în exemplu X^-) care se mișcă dezordonat;

— la trecerea curentului electric prin soluție, sau topitură, ionii capătă o mișcare ordonată, fiind atrași de electrozii de semn opus sarcinii purtate de ei;

— ionii pozitivi se îndreaptă spre catod (de unde denumirea acestora de *cationi*);

— ionii negativi se deplasează spre anod (și poartă numele de *anioni*);

— la electrozi au loc reacții cu schimb de electroni, numite *reacții primare*:

— la catod, unde se găsește un surplus de electroni, ionii pozitivi primesc electronii necesari pentru a se reduce pînă la atomi:

$$\textit{la catod}\ (-)\quad M^+ \xrightarrow{+e^-} M \quad \textit{reducere}$$

— la anod, unde este un deficit de electroni, ionii negativi cedează surplusul lor de electroni oxidîndu-se pînă la atomi:

$$\textit{la anod}\ (+)\quad X^- \xrightarrow{-e^-} X \quad \textit{oxidare}$$

— atomii, sau grupurile de atomi formați la electrozi, în funcție de stabilitatea lor, pot, sau nu, să reacționeze între ei, cu molecule de solvent, sau chiar cu materialul electrodului, dînd naștere unor *reacții secundare*.

Deoarece în urma reacțiilor cu schimb de electroni de la electrozi, ionii care poartă sarcini (+) sau (—) se transformă în atomi, neutri din punct de vedere electric, se spune că ionii *se descarcă* la electrozi.

5.3.3.1. ELECTROLIZA UNEI SOLUȚII DE CLORURĂ DE CUPRU

Demonstrație experimentală. În vasul cu electrozi al unei instalații de tipul celei prezentate în figura 5.3 se introduce soluție de clorură de cupru, $CuCl_2$. Se leagă electrozii la polii sursei de curent electric: după un timp se observă depunerea unui strat de cupru (de culoare roșcată) la catod și degajarea unui gaz galben-verzui, care este clorul, la anod. Deoarece clorul este un gaz toxic, experiența se execută sub nișă.

Migrarea ionilor și descărcarea lor la electrozi este redată în figura 5.5.

La dizolvarea clorurii de cupru în apă, ea ionizează total în ioni Cu^{2+} și Cl^-:

$$CuCl_2 \xrightarrow{\text{ionizare}} Cu^{2+} + 2Cl^-$$

La trecerea curentului electric prin această soluție, ionii sînt orientați spre electrozii de semn opus, unde au loc următoarele reacții:

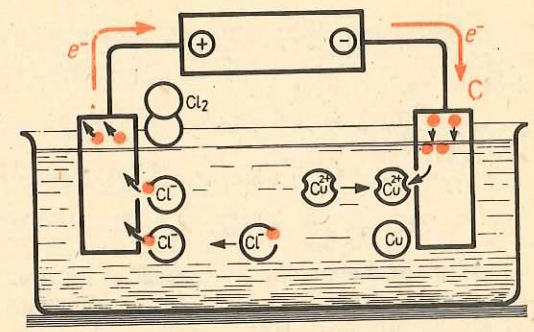


Fig. 5.5. Electroliza soluției de clorură de cupru.

$$\left.\begin{array}{l}\textit{la catod}\ (-)\ Cu^{2+} \xrightarrow{+\,2e^-} Cu\downarrow\ \textit{reducere}\\ \textit{la anod}\ (+)\ 2Cl^- \xrightarrow{-\,2e^-} 2Cl\quad \textit{oxidare}\end{array}\right\}\ \text{reacții primare}$$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2\uparrow \qquad \text{reacție secundară}$$

Prin însumarea tuturor reacțiilor care se produc în vasul de electroliză se obține reacția totală:

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \xrightarrow{\text{electroliză}} Cu\downarrow + Cl_2\uparrow$$

5.3.3.2. ELECTROLIZA UNEI SOLUŢII DE IODURĂ DE POTASIU

Demonstraţie experimentală. În vasul cu electrozi al unei instalaţii de tipul celei prezentate în figura 5.3 se introduce soluţie de iodură de potasiu. Se leagă electrozii la polii sursei de curent electric. După un timp se observă degajarea unui gaz, care este H_2, la catod, şi depunerea unor cristale de iod, de culoare violet, la anod.

În soluţia apoasă de iodură de potasiu KI se găsesc ionii K^+ şi I^- formaţi prin ionizarea sării dizolvate:

$$KI \xrightarrow{\text{ionizare}} K^+ + I^-$$

precum şi ionii H^+ şi HO^- proveniţi din ionizarea apei

$$HOH \rightleftarrows H^+ + HO^-$$

(în realitate în soluţie se găsesc ioni H_3O^+ şi nu H^+, după cum s-a arătat la subcapitolul 5.2.2.).

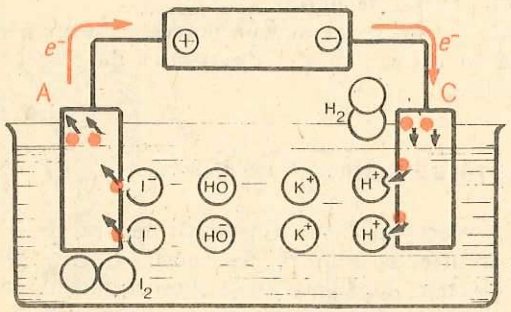


Fig. 5.6. Electroliza soluţiei de iodură de potasiu.

La trecerea curentului electric prin această soluţie, ionii se deplasează spre electrozii de semn opus (vezi fig. 5.6) unde au loc următoarele reacţii:

reacţii primare:

la catod (−) $H^+ \xrightarrow{+1e^-} H$

la anod (+) $I^- \xrightarrow{-1e^-} I$

reacţii secundare:

$$H + H \longrightarrow H_2\uparrow$$

$$I + I \longrightarrow I_2\downarrow$$

Deoarece, după cum se constată, în cursul procesului de reducere catodică se consumă ioni H^+, în urma electrolizei $[HO^-]$ devine mai mare decît $[H^+]$ şi soluţia capătă un caracter bazic.

● Puneţi în evidenţă modificarea caracterul acido-bazic al soluţiei din vasul de electroliză.

Reacţia totală care are loc la electroliza soluţiei de KI se scrie:

$$2K^+ + 2I^- + 2H^+ + 2HO^- \xrightarrow{\text{electroliză}} I_2\downarrow + H_2\uparrow + 2K^+ + 2HO^-$$

Din procesul de electroliză a soluţiei de KI se observă că:

— deşi în soluţie sînt prezenţi cationi de două tipuri: H^+ şi K^+, se reduc la catod numai ionii H^+;

— dintre cei doi anioni HO^- şi I^- existenţi în soluţie, se oxidează la anod numai I^-.

ORDINEA DE DESCĂRCARE A IONILOR LA ELECTROZI

La efectuarea electrolizei soluţiilor de electroliţi trebuie să se ţină totdeauna seama de ionii proveniţi din ionizarea solventului. Astfel, în soluţiile apoase există în afară de ionii electrolitului şi ioni de hidroniu şi ioni hidroxil. Aceşti ioni se deplasează în cîmpul electric o dată cu ionii electrolitului şi pot participa, sau nu, la reacţii cu schimb de electroni cu electrozii; care dintre ionii vor reacţiona la electrozi, depinde de reactivitatea lor şi de tensiunea curentului electric.

În general, cu cît un metal cedează mai uşor electronii lui de valenţă, deci cu cît este mai electropozitiv, cu atît formează ioni care se vor reduce mai greu la catod.

Deci, în condiţii identice de lucru se vor reduce mai uşor ionii metalelor mai puţin active (de exemplu: Cu, Ag, Au), în timp ce ionii metalelor active (din grupele I *A* şi a II-a *A*) se vor reduce mai greu. Ionii de hidrogen au o comportare intermediară.

Într-adevăr, la electroliza soluţiei de $CuCl_2$, la catod se depune cupru metalic deoarece ionii Cu^{2+} se reduc mai uşor decît ionii de hidrogen. În schimb, la electroliza soluţiei de KI, la catod se degajă H_2 deoarece ionii K^+ sînt mult mai stabili decît ionii de hidrogen.

Prin aranjarea metalelor în ordinea în care are loc reducerea ionilor lor la catod, s-a obţinut *seria activităţii electrochimice*, despre care se va discuta în capitolul 7.5.

Procese analoage se pot observa şi la anod. De exemplu, în unele cazuri ionii HO^-, existenţi în soluţiile apoase de electroliţi, se oxidează mai uşor decît unii ioni negativi ca: SO_4^{2-} NO_3^- etc.

Ordinea de descărcare la electrozi a cîtorva ioni este următoarea:

cationi:

$Au^{3+}, Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, Bi^{3+}, H^+, Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}\ K^+$

creşte uşurinţa de descărcare ⟵

anioni: $I^-, Cl^-, HO^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$

Pentru transformarea diferiţilor ioni în atomi, prin electroliză, sînt necesare tensiuni de curent diferite, ale căror valori depind de activitatea chimică a elementului respectiv.

5.4. PROBLEME DE CALCUL STOECHIOMETRIC. RANDAMENT

În practica de laborator şi industrială este necesar să se cunoască raporturile cantitative dintre substanţele care se consumă în reacţii sau care rezultă din acestea.

Pe baza ecuaţiilor chimice, a legilor combinaţiilor chimice şi ale gazelor, pot fi calculate atît masele cît şi volumele acestor substanţe, adică se pot efectua aşa-numitele *calcule stoechiometrice*. În realitate, în foarte multe cazuri transformările chimice nu sînt cantitative. Întrucît multe reacţii sînt de echilibru, pot rămîne reactanţi netransformaţi. În alte cazuri, alături de reacţia dorită se pot produce şi reacţii nedorite (reacţii secundare.) Pentru a aprecia măsura în care materiile prime se transformă în produşii doriţi se foloseşte noţiunea de *randament* (notat cu η).

Randamentul unui proces chimic este dat de raportul dintre cantitatea de produs obţinut practic (C_p) şi cantitatea de produs care s-ar putea obţine teoretic (C_t) din materiile prime. Cantităţile de substanţe se pot exprima fie în unităţi de masă, fie în moli.

În mod obişnuit randamentul se exprimă procentual, calculîndu-se după relaţia:

$$\eta\% = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100$$

n cele ce urmează se dau cîteva exemple de calcule stoechiometrice.

Exemplul 1

În sinteza acidului clorhidric din elemente, din 142 kg clor introdus în fabricație se obțin 116,8 kg acid clorhidric. Cu ce randament s-a lucrat?

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
142 kg Cl_2 116,8 kg HCl $\eta = ?$	1. Se scrie ecuația reacției și se calculează masele moleculare ale reactanților și produșilor de reacție $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$ 2 71 2·36,5 2. Sub formule se notează cantitatea de substanță dată în problemă, iar cu x necunoscuta $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$ 2 71 kg 2 · 36,5 kg 142 kg x 3. Se calculează necunoscuta, adică cantitatea de HCl ce ar trebui să se obțină teoretic, din proporția: $\frac{71}{142} = \frac{2 \cdot 36{,}5}{x}$; $x = 146$ kg 4. Se calculează randamentul, după relația: $\eta\% = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100 = \frac{116{,}8}{146} \cdot 100 = 80\%$	$\eta = 80\%$

Exemplul 2

Ce cantitate de acid sulfuric se obține din o tonă pirită de puritate 80%, dacă randamentul reacției este de 90%?

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
1	2	3
1 t FeS_2 de 80% $\eta = 90\%$ $H_2SO_4 = ?$	1. Se scriu ecuațiile reacțiilor chimice: (1) $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ (2) $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ (3) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ 2. Pentru a nu fi nevoie să se calculeze cantitățile de intermediari, se amplifică coeficienții ecuației (2) cu 4 și ai ecuației (3) cu 8, folosindu-se pentru calcul o ecuație globală, apoi se calculează masele moleculare ale piritei și acidului sulfuric. (1) $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ 120 (2) $8SO_2 + 4O_2 \rightarrow 8SO_2$ (3) $8SO_3 + 8H_2O \rightarrow 8H_2SO_4$ 98 3. Se calculează cantitatea de pirită pură: 100 t pirită.............. 80 t pirită pură 1 t ....x $x = \frac{1 \cdot 80}{100} = 0{,}8$ t	

(Continuare)

1	2	3
	4. Se calculează cantitatea de H_2SO_4 rezultat, după proporția: $\frac{4 \cdot 120}{0{,}8} = \frac{8 \cdot 98}{x}$; $x = 1{,}3$ t H_2SO_4 5. Se calculează cantitatea de acid sulfuric obținută practic pentru randamentul de 90% $\eta\% = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100$; $C_p = \frac{90 \cdot 1{,}3}{100} = 1{,}17$ t H_2SO_4	R = 1,17 t H_2SO_4

Exemplul 3

La sinteza amoniacului din elemente s-au introdus în reactor 1000 kg gaze de reacție $(N_2 + 3H_2)$.
Ce cantitate de amoniac se obține, știind că gazele ieșite din reactor au următoarea compoziție în % de masă: 42% NH_3 și 58% gaze nereacționate și că la separare se pierde 5% din amoniac.

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
1 000 kg $(N_2 + 3H_2)$, kg NH_3	1. Se scrie ecuația reacției. $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 2. Sub formule se notează masele moleculare ale reactanților și produsului de reacție. $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 28 6 2·17 3. Se calculează cantitățile de azot și hidrogen necesare pentru obținerea celor 42 kg NH_3. 2·17 kg NH_3 ....34 kg $(N_2 + 3H_2)$ 42 kg NH_3 ....x $x = 42$ kg $(N_2 + 3H_2)$ 4. Se calculează cantitatea de amoniac in 1 000 kg gaze de reacție. 100 kg gaze ....42 kg NH_3 1 000 kg......................... y $y = 420$ kg NH_3 5. Se află cantitatea de NH_3 ce se pierde. 100 kg NH_3 ....se pierd 5 kg 420 kg .... z $z = 21$ kg NH_3 6. Se calculează cantitatea de NH_3 rămasă. 420 — 21 = 399 kg NH_3	R = 399 kg NH_3

SUMAR

Procesele în care substanțele chimice se transformă în alte substanțe se numesc reacții chimice. În cursul acestor procese au loc desfacerea unor legături chimice și rearanjarea atomilor într-un alt mod, formîndu-se alte specii chimice.

Reacțiile chimice care pot decurge în ambele sensuri se numesc reacții reversibile, iar cele ce decurg într-un singur sens se numesc ireversibile.

Factorii care influențează echilibrul chimic sînt: concentrația, temperatura și presiunea.

În funcție de viteză, reacțiile chimice pot fi lente și rapide. Factorii care influențează viteza reacțiilor chimice sînt: natura reactanților, concentrația reactanților, temperatura și catalizatorii. Catalizatorii sînt substanțe care măresc viteza de reacție, participînd la reacție, dar regăsindu-se la sfîrșitul ei neschimbați.

Pe baza transferului de protoni, acizii au fost definiți ca substanțe care cedează protoni, iar bazele, substanțe care acceptă protoni.

Acizii se clasifică: după tărie în: acizi tari și acizi slabi, iar după bazicitate în: acizi monobazici și acizi polibazici.

La fel se clasifică și bazele.

În apa pură, concentrația ionilor H_3O^+ este egală cu concentrația ionilor HO^- [mediu neutru].

Prin dizolvarea unor săruri în apă se obțin soluții acide sau bazice. Este o consecință a reacției de hidroliză. Hidroliza este reacția care are loc între ionii sării și apă.

Sărurile provenite de la acizi tari și baze slabe dau prin hidroliză soluții cu caracter acid iar sărurile care provin de la acizi slabi și baze tari prin hidroliză dau soluții cu caracter bazic.

Mediile acid, bazic și neutru pot fi puse în evidență cu indicatorii acido-bazici: turnesol, metiloranj, fenolftaleină etc.

Reacțiile care au loc cu transfer de electroni se numesc reacții de oxido-reducere; oxidarea este procesul de cedare de electroni, iar reducerea este procesul de acceptare de electroni.

Electroliții sînt substanțele prin care (în topitură și în soluție) trece curentul electric. Din clasa electroliților fac parte: acizii, bazele, sărurile.

Substanțele prin care (în topitură sau soluție) nu trece curentul electric se numesc neelectroliți, de exemplu, zahărul.

Conductibilitatea electrică a electroliților se datorește ionilor mobili; sub influența cîmpului electric ionii se orientează spre electrozi, unde se neutralizează. Reacțiile prin care ionii se neutralizează, prin cedare sau acceptare de electroni la electrozi, se numesc reacții primare.

Electroliza are numeroase aplicații industriale: obținerea și rafinarea metalelor, acoperirea cu straturi protectoare etc.

PROBLEME

1. Scrieți ionizarea în trepte a acizilor: H_2S, H_2SO_3, H_3PO_3; stabiliți formulele și denumirile sărurilor de sodiu pe care le formează.
2. Se dau următoarele concentrații în ioni H^+ și ioni HO^-; indicați în ce cazuri soluția este acidă și în ce cazuri bazică:

   a) $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-9}$ moli/l c) $[H_3O^+] = 7 \cdot 10^{-4}$ moli/l

   b) $[HO^-] = 5 \cdot 10^{-6}$ moli/l d) $[HO^-] = 2 \cdot 10^{-13}$ moli/l
3. Care din următoarele reacții sînt posibile și care nu? Completați pe cele posibile.

   $NaBr + H_2CO_3 =$

   $FeS + HCl =$ $ZnCl_2 + KOH =$

   $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 =$ $CaCl_2 + NH_3 + H_2O =$

4. Scrieți reacțiile de hidroliză care au loc la dizolvarea următoarelor săruri în apă: K_2S, CH_3COONa, $AlCl_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $NaHSO_3$.
5. Ce volum de acid clorhidric 0,1 *N* trebuie să se adauge la 40 ml soluție de hidroxid de potasiu 0,5 *N* pentru ca soluția rezultată să fie neutră?
6. Ce volum de soluție de HCl concentrat (37%, $\rho = 1{,}18$ g/cm³) este necesar pentru a neutraliza hidroxidul de sodiu din 300 cm³ de soluție 4*N*?
7. Ce volum de HNO_3 2*N* este necesar pentru a „dizolva" 6,35 g de cupru?
8. Se supun electrolizei 500 g soluție de sulfat de cupru, de concentrație 20%. Ce cantitate de metal se depune la catod? Ce gaz și ce volum din acest gaz (în condiții normale) se degajă la anod?
9. În două vase se face electroliza soluției de clorură de fier (III). În prima se găsesc 2 litri soluție de concentrație 2 *M* și în a doua se găsesc 5 l soluție 1*M*. În care vas se degajă mai mult gaz și cu cît?
10. La electroliza unei soluții de azotat de argint s-a degajat la anod un volum de 44,82 dm³ gaz (în condiții normale). Ce concentrație molară a avut soluția inițială, dacă s-a folosit un volum de 2 litri și electroliza a fost totală?
11. Ce produse se obțin la electroliza a 4 moli de bromură de cesiu și în ce cantitate?
12. Producția zilnică de hidroxid de sodiu a unei secții de electroliză a clorurii de sodiu este de 2 tone. Ce cantitate de clorură de sodiu, de puritate 92%, se consumă zilnic pentru electroliză, la această secție?
13. Care este randamentul reacției de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf în soba de contact, dacă din 10 m³ SO_2 se obțin 9 m³ SO_3?
14. Se fabrică azotat de amoniu din amoniac și acid azotic. Cu ce randament s-a lucrat dacă din 10 kmoli NH_3 s-au obținut 8 kmoli NH_4NO_3?
15. Cîți m³ de amoniac se obțin din 1 200 m³ azot, dacă randamentul reacției este de 80%? Ce volum de hidrogen este necesar? (Volumele gazelor sînt măsurate în condiții normale.)
16. Ce cantitate de acid clorhidric în kg, m³ și kmoli se obține în reacția a 22,4 m³ clor la 0°C și 2 atm cu hidrogenul?
17. Prin procedeul de contact se obțin 2 t H_2SO_4 de concentrație 98%, cu un randament de 90%. De la ce cantitate de pirită de puritate 80% s-a plecat în procesul de fabricație?
18. Să se calculeze cantitatea de hidrogen în moli, grame și dm³, ce rezultă din reacția a 13 g zinc cu acidul clorhidric.
19. Se încălzesc 28 g pilitură de fier cu 20 g sulf.

    a) Care element nu reacționează în întregime? Ce cantitate rămîne necombinată?

    b) Ce cantitate de sulfură de fier (FeS) rezultă?
20. Se încălzesc într-o eprubetă 2,45 g clorat de potasiu.

    a) Să se scrie ecuația reacției de descompunere, evidențiindu-se transferul de electroni.

    b) Să se calculeze volumul de oxigen, măsurat la 20°C și presiunea de 1 atm, ce se degajă din reacție.
21. Din 100 kg piatră de var se obțin 50,4 kg var nestins. Ce puritate are piatra de var? Ce volum de dioxid de carbon se obține în condiții normale?

6.

NEMETALE

6.1. STARE NATURALĂ

Pe baza a numeroase analize și calcule, s-a constatat că hidrogenul este cel mai răspîndit element din univers iar oxigenul este elementul cel mai frecvent întîlnit în învelișul globului pămîntesc (atmosferă, hidrosferă, litosferă).

În tabelul 6.1 sînt date procentele în care se găsesc cele mai răspîndite nemetale din scoarța terestră.

Tabelul 6.1

Răspîndirea elementelor în scoarța terestră

Element	% în scoarța pămîntului	Surse de obținere
O	49,0	Aer, apă, minerale (oxizi, silicați), substanțe organice (grăsimi, zaharuri, proteine)
Si	26	Dioxid de siliciu, silicați
H	0,9	Apă, compuși organici (metan, petrol, grăsimi)
C	0,3	Diamant, grafit, cărbuni, carbonați, petrol, gaze naturale
Cl	0,2	Cloruri
P	0,12	Fosfați
S	0,052	Nativ, sulfuri
N	0,03	Aer, azotați

6.2. OBȚINEREA NEMETALELOR

a) Extragerea din zăcămintele native. Sînt nemetale (carbon, sulf) care se obțin prin extracție din zăcămintele în care se găsesc în stare liberă (nativ).

Sulful se extrage din minereurile de sulf nativ prin *topire* în cuptoare speciale, în care se separă de impurități; dacă se găsește la adîncimi mari, se aplică *procedeul sondelor*, în care extracția se face cu vapori de apă. Ambele procedee se bazează pe punctul de topire mai scăzut al sulfului, față de alte elemente.

b) Distilarea fracționată a aerului lichid se aplică pentru obținerea industrială a oxigenului și a gazelor rare. Metoda se bazează pe punctele de fierbere diferite ale gazelor componente ale aerului (N_2: $-195{,}8°$ C, O_2: $-182{,}96°C$).

c) Descompunerea termică a unor compuși. Multe combinații ale nemetalelor se descompun la temperaturi ridicate. Astfel, hidrurile carbonului numite *hidrocarburi* dau, prin descompunere la temperaturi înalte, hidrogen; cea mai simplă hidrocarbură (metanul) se descompune la 700—800°C în hidrogen și carbon (negru de fum):

$$CH_4 \xrightarrow{800°C} C + 2H_2$$

În laborator, oxigenul se obține prin descompunerea unor compuși oxigenați:

$$\underset{\text{clorat de potasiu}}{2KClO_3} \xrightarrow{t°C} 2KCl + 3\,O_2$$

$$\underset{\text{apă oxigenată}}{2H_2O_2} \xrightarrow{t°C} 2H_2O + O_2$$

d) Electroliza. Prin trecerea curentului electric prin topiturile sau soluțiile unor acizi, baze, săruri, se obțin diferite elemente nemetalice, în funcție de materia primă folosită.

Astfel, fluorul se obține prin electroliza fluorurii de calciu (topitură), clorul, din clorură de sodiu (topitură sau soluție), iodul, din iodură de potasiu (vezi Cap. 5).

Prin electroliza apei acidulate sau alcalinizate se obțin hidrogenul și oxigenul.

După cum s-a precizat în capitolul 5, apa ionizează foarte puțin, după reacția:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

simplificat:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$$

Deoarece la o moleculă de apă ionizată se găsesc milioane de molecule neionizate, practic se poate considera că prin apă nu trece curentul electric; pentru a-i mări conductibilitatea, apa se acidulează sau se alcalinizează.

Vă reamintiți, desigur, că în laborator electroliza apei se realizează cu aparatul numit *voltametrul* Hofmann.

Vom urmări în continuare reacțiile care au loc la electroliza apei acidulate cu acid sulfuric.

În soluție sînt prezenți ionii proveniți din ionizarea apei și din ionizarea acidului sulfuric:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$$
$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

La catod (−)	$H^+ + e^- \rightarrow H;$	$H + H \rightarrow H_2\uparrow$
La anod (+)	$HO^- - e^- \rightarrow HO$	$HO + HO \rightarrow H_2O + 1/2O_2\uparrow$
Suma	$H^+ + HO^- \rightarrow H_2\uparrow + 1/2O_2\uparrow$	
În soluție	$2H^+ + SO_4^{2-}$	

Reacția totală la electroliza apei este:

$$2H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Anionul SO_4^{2-}, deși este purtător de sarcină, nu se descarcă la anod; la electrozi se oxidează și se reduc numai ionii apei. Cantitatea de acid sulfuric rămîne constantă.

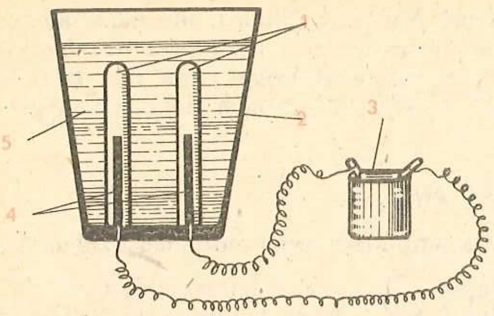


Fig. 6.1. Voltametru simplu pentru electroliza apei:

1 — eprubete gradate; 2 — pahar de masă plastică; 3 — baterie; 4 — electrozi de cărbune; 5 — apă acidulată cu acid sulfuric.

Din reacţia totală se observă că la catod se obţine un volum dublu de hidrogen, faţă de volumul oxigenului de la anod.

Raportul $\frac{2 \text{ volume } H_2}{1 \text{ volum } O_2}$ este un raport constant, ce caracterizează reacţia de combinare a hidrogenului cu oxigenul pentru formarea apei.

Prin electroliza apei se obţin industrial hidrogenul şi oxigenul. În acest scop se folosesc celule de electroliză de mare capacitate.

● Încercaţi să construiţi singuri un aparat pentru electroliza apei, folosind schema din figura 6.1.

e) **Reacţii de dezlocuire.** Hidrogenul din apă sau acizi poate fi redus de unele metale. Metalele din grupa I*A* reacţionează cu apa la temperatură obişnuită (vezi cap. 1); alte metale mai puţin electropozitive reacţionează la cald sau în stare de incandescenţă (veţi studia în Cap. 7).

Hidrogenul se mai prepară şi prin reacţia metalelor active (magneziu, zinc, fier) cu acizii.

La temperaturi ridicate, hidrogenul este redus din apă, de cărbunele înroşit; rezultă un amestec de hidrogen şi oxid de carbon.

Halogenii se obţin, în special în laborator, prin reacţii de dezlocuire: astfel, clorul scoate din halogenuri bromul, iodul, care sînt elemente mai puţin electronegative (vezi Cap 1).

Prin acţiunea de reducător a carbonului faţă de pentaoxid de fosfor se obţine fosforul.

Reacţia care are loc este:

$$2P_2O_5 + 10\,C \rightarrow P_4 + 10\,CO$$

Prin reducerea cu magneziu a dioxidului de siliciu, se obţine siliciu, sub forma unei pulberi brune; reacţia este puternic exotermă:

$$SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO$$

6.3. PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE NEMETALELOR

Nemetalele au moleculele *monoatomice* (gazele rare), *diatomice* (H_2, O_2, N_2, Cl_2) sau *poliatomice* (P_4, S_8).

Unele nemetale în stare solidă prezintă fenomenul de *alotropie*, datorită formei diferite de cristalizare (vezi formele alotropice ale carbonului studiate în Cap.2). Oxigenul are două forme alotropice, cauzate de numărul de atomi din moleculă: oxigenul (O_2) şi ozonul (O_3).

Nemetalele se găsesc în stare gazoasă (hidrogenul, oxigenul, azotul, clorul etc.) sau în stare solidă (carbonul, siliciul, sulful); singurul nemetal lichid este bromul.

Nemetalele în stare solidă sînt sfărîmicioase (casante), nu conduc căldura şi nici curentul electric (sînt *izolatori)*.

Nemetalele care formează cristale moleculare (iodul, sulful, fosforul) se dizolvă în solvenţi nepolari (sulfură de carbon, tetraclorură de carbon), iar nemetalele sub formă de cristale atomice (carbonul, siliciul) nu se dizolvă în nici un solvent. Nemetale ca oxigenul, clorul sînt parţial solubile în apă. Solubilitatea oxigenului în apă explică existenţa vieţuitoarelor acvatice.

6.4. PROPRIETĂŢILE CHIMICE ALE NEMETALELOR

6.4.1. REACŢIILE NEMETALELOR CU SUBSTANŢELE SIMPLE

a) Caracterul electronegativ al nemetalelor. Reacţia cu metalele. Nemetalele îşi formează configuraţii stabile de octet în compuşii ionici prin acceptare de electroni; sînt deci *electronegative.*

În capitolul 1 s-a studiat modul în care variază electronegativitatea nemetalelor în funcţie de structura lor şi locul în sistemul periodic. Cele mai electronegative nemetale sînt fluorul şi oxigenul.

În reacţiile cu metalele, nemetalele formează în majoritatea cazurilor compuşi ionici.

Hidrogenul reacţionează cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase dînd naştere la *hidruri metalice* de tip ionic, în care se găseşte ionul de hidrură ($H:^-$).

Oxigenul se combină direct cu toate metalele, în afară de argint, aur şi platină (metale inoxidabile). Se obţin *oxizi bazici* care conţin ionul O^{2-}.

Halogenii în reacţie cu metalele formează în general *halogenuri ionice* (fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri); acestea conţin ioni F^-, Cl^-, Br^-, I^-.

Sulful se combină cu metalele şi dă naştere la *sulfuri* în compoziţia cărora intră ionul de sulfură S^{2-}.

Azotul şi *fosforul* dau cu unele metale compuşi ionici, azoturi şi fosfuri, ce conţin ionii azotură N^{3-} şi fosfură P^{3-}.

Borul, *carbonul* şi *siliciul* dau rar compuşi ionici cu metalele; ele formează de preferinţă compuşi covalenţi.

b) Reacţia cu hidrogenul. Nemetalele formează în reacţie cu hidrogenul hidruri covalente moleculare. Condiţiile de reacţie dintre hidrogen şi nemetal sînt determinate de activitatea chimică (electronegativitatea) nemetalului respectiv. Astfel, fluorul, clorul reacţionează cu hidrogenul, în condiţii normale; bromul, iodul, sulful reacţionează cu hidrogenul prin încălzire. Azotul se combină cu hidrogenul la temperaturi ridicate şi în prezenţă de catalizatori (vezi Cap. 5).

c) Reacţia cu oxigenul. Toate nemetalele, exceptînd halogenii, reacţionează direct cu oxigenul şi formează oxizi de tip covalent. În majoritatea cazurilor, reacţiile au loc prin arderea nemetalului în aer sau oxigen, după cum se va vedea în lecţiile următoare.

d) Reacţia cu alte nemetale. În afară de compuşii pe care îi formează cu hidrogenul şi oxigenul, nemetalele reacţionează între ele formînd şi alţi compuşi chimici binari, covalenţi.

De exemplu:

— carbonul reacţionează cu sulful şi formează sulfură de carbon:

$$C + 2S \rightleftarrows CS_2$$

— fosforul arde în curent de clor formînd pentaclorura de fosfor:

$$P_4 + 10Cl_2 \rightarrow 4PCl_5$$

O reactivitate redusă în prezenţa altor nemetale prezintă azotul molecular; aceasta se explică prin stabilitatea mare a moleculei de azot, în care cei doi atomi sînt uniţi prin trei covalenţe.

6.4.2 REACŢIA NEMETALELOR CU SUBSTANŢELE COMPUSE

a) Reacţia cu apa. Toţi halogenii descompun apa; în cazul fluorului reacţia este cea mai energică.

Clorul reacţionează cu apa la lumină şi formează acid clorhidric şi acid hipocloros; acidul hipocloros se descompune şi dă oxigen atomic:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO \begin{array}{l} \nearrow HCl \\ \searrow O \end{array}$$

Această reacţie explică de ce apa de clor (soluţia de clor în apă) are caracter oxidant.

Sulful, azotul şi fosforul nu reacţionează direct cu apa.

Carbonul descompune apa la temperaturi ridicate formînd un amestec echimolecular de oxid de carbon şi hidrogen, numit *gaz de apă:*

$$C_{(roşu)} + H_2O_{(vapori)} \rightarrow \underbrace{CO + H_2}_{\text{gaz de apă}}$$

Gazul de apă este folosit în industrie la sinteze de noi substanţe: alcool metilic, benzine sintetice, amoniac etc.

b) Reacţia cu oxizii. Unele nemetale, la temperaturi ridicate, reacţionează cu oxizii, avînd acţiune reducătoare.

Astfel, carbonul sub formă de cocs se combină cu oxigenul din oxizii metalici formînd oxidul sau dioxidul de carbon, metalul rămînînd liber, în stare topită. O aplicaţie industrială a acţiunii de reducător a carbonului este obţinerea metalelor din oxizii lor.

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$

Carbonul reduce şi dioxidul de carbon, conform reacţiei:

$$CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$$

Hidrogenul reduce, de asemenea, metalele din oxizi; astfel, prin reacţia hidrogenului cu oxid de nichel, se obţine nichel fin divizat, folosit drept catalizator. Ecuaţia reacţiei este:

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

c) Reacţia cu acizii oxidanţi. Acizii care au acţiune oxidantă (H_2SO_4, HNO_3) reacţionează cu nemetalele transformîndu-le în oxizi acizi sau acizi oxigenaţi. Au loc reacţii cu transfer de electroni (redox).

În subcapitolul 5.3.2 aţi studiat reacţia de oxidare a carbonului de către acidul azotic concentrat.

● Scrieţi ecuaţia reacţiei dintre sulf şi acid azotic, ştiind că sulful este oxidat pînă la dioxid de sulf.

Activitate independentă. Într-o eprubetă ce conţine o bucăţică de sulf (cît un bob de mazăre) se toarnă 2—3 cm³ de acid sulfuric concentrat. Se încălzeşte eprubeta pînă la fierberea conţinutului. Se degajă un gaz care este dioxidul de sulf şi se identifică după miros.

● Stabiliţi coeficienţii în ecuaţia reacţiei din experimentul precedent:

$$S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

d) Reacţia cu sărurile care au caracter oxidant. Sărurile cu acţiune oxidantă ($KClO_3$, KNO_3) oxidează unele nemetale.

Experienţă demonstrativă. Într-o eprubetă cu pereţii mai groşi şi cu dop se topesc 2—3 g azotat de potasiu. Cînd începe degajarea oxigenului, se aruncă în eprubetă o bucăţică de cărbune, în prealabil încălzit aproape pînă la incandescenţă; cărbunele arde violent cu degajare voluminoasă de gaze.

Ecuaţia reacţiei din experiment este:

$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow$$

Dacă în loc de cărbune introducem în eprubetă o bucăţică de sulf, reacţia care are loc este:

$$2KNO_3 + 2S = K_2SO_4 + SO_2\uparrow + N_2\uparrow$$

Reacţiile azotatului de potasiu cu sulful şi carbonul explică întrebuinţarea acestor nemetale la fabricarea prafului de puşcă.

Amestecul de clorat de potasiu, cărbune şi sulf se foloseşte la fabricarea chibriturilor şi artificiilor.

● Egalaţi ecuaţiile reacţiilor:

$$KClO_3 + C \rightarrow KCl + CO_2$$
$$KClO_3 + S \rightarrow KCl + SO_2$$

e) Reacţia cu substanţele organice. Unele nemetale ca halogenii, hidrogenul, oxigenul reacţionează cu substanţele organice, în special cu hidrocarburile (compuşii carbonului cu hidrogenul).

Astfel, clorul reacţionează cu metanul şi dă o serie de produşi cloruraţi, printre care tetraclorura de carbon (CCl_4) folosită ca solvent.

$$CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4HCl$$

Mulţi produşi organici cloruraţi se folosesc ca medicamente, mase plastice, insecticide, coloranţi etc.

Prin reacţia uleiurilor vegetale cu hidrogenul se obţin *grăsimi solide* (margarina).

Cu oxigenul, substanţele organice dau compuşi oxigenaţi variaţi: prin oxidare completă (ardere) rezultă dioxid de carbon şi apă:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{(reacţie exotermă)}$$

Reacţiile de ardere în oxigen sau în aer ale hidrocarburilor explică folosirea acestor substanţe organice drept carburanţi.

În schemele din figurile 6.2—6.5 se prezintă importanţa şi utilizările unor nemetale.

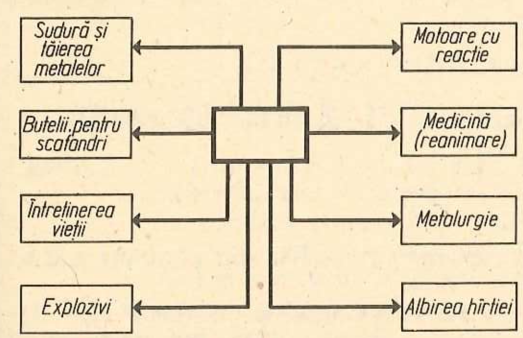


Fig. 6.2. Importanţa şi utilizările oxigenului.

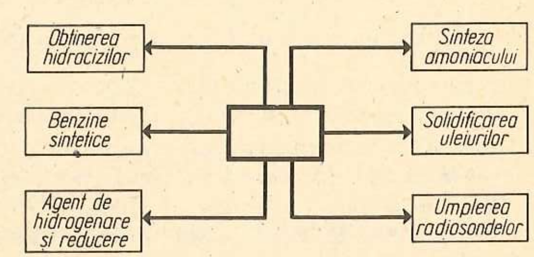


Fig. 6.3. Importanţa şi utilizările hidrogenului.

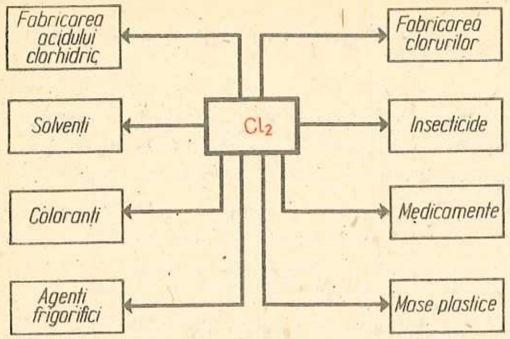


Fig. 6.4. Importanţa şi utilizările clorului.

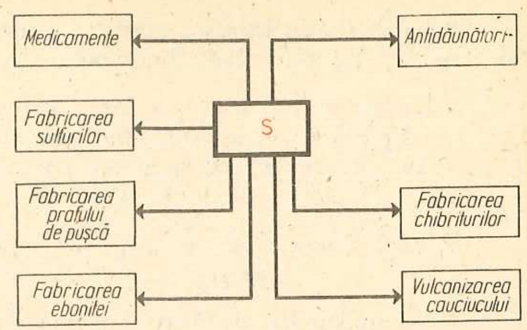


Fig. 6.5. Importanţa şi utilizările sulfului.

6.5. COMPUŞII NEMETALELOR CU HIDROGENUL (HIDRURI)

6.5.1. METODE DE OBŢINERE

a) Reacţia de combinare a nemetalelor cu hidrogenul este reacţia generală de obţinere a hidrurilor nemetalelor. Condiţiile de lucru depind de natura şi caracterul electrochimic al elementului.

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} 2HCl$$

$$H_2 + S \xrightarrow{300°C} H_2S$$

Importanţă industrială are reacţia de sinteză a amoniacului din azot şi hidrogen; reacţia este reversibilă (vezi Cap. 5) şi decurge cu randament optim, la 500°C, 300 atm şi în prezenţa catalizatorilor de fier.

$$N_2 + 3H_2 \underset{500°C,\ 300\ atm}{\overset{Fe}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$$

b) Reacţia de dublu schimb dintre o sare şi un acid mai tare decît acidul sării şi mai puţin volatil. Astfel se obţin acizii halogenaţi şi hidrogenul sulfurat.

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

c) Reacţia cu apa (hidroliza) unor compuşi.

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl\uparrow$$

6.5.2. FORMULĂ GENERALĂ ŞI POLARITATE

Hidrurile nemetalelor din grupele a IV-a *A* — a VII-a *A* au formula generală

$$EH_{8-n},$$

în care E este nemetalul şi *n* numărul grupei.

● Scrieţi formulele moleculare ale hidrurilor nemetalelor din perioada a 3-a a sistemului periodic şi denumiţi-le!

În toate hidrurile nemetalelor, legătura dintre nemetal şi hidrogen (E—H) este mai mult sau mai puţin polară, în funcţie de caracterul electronegativ al nemetalului.

De cele mai multe ori, dipolul are orientarea

$$E^{\delta-} — H^{\delta+}$$

Polaritatea hidrurilor covalente scade în grupă de sus în jos şi creşte în perioadă de la stînga la dreapta. Cu cît hidrura este mai polară, cu atît se descompune mai greu în elementele componente (este mai stabilă la temperaturi ridicate).

6.5.3. PROPRIETĂŢI FIZICE

Majoritatea hidrurilor nemetalelor sînt gaze incolore cu miros caracteristic (acidul clorhidric, hidrogenul sulfurat, amoniacul); puţine din aceste hidruri sînt lichide (apa, silanul, de formulă SiH_4).

Stabilitatea termică a acestor compuşi creşte cu creşterea polarităţii.

Punctele de fierbere cresc în general cu creşterea maselor moleculare ale hidrurilor. Anomalii prezintă hidrurile care formează legături de hidrogen intermoleculare, ca HF şi H_2O (vezi cap. 2).

Hidrurile nemetalelor din grupele a VII-a *A* — a V-a *A* sînt solubile în apă deoarece au molecule polare; conduc curentul electric în soluţie apoasă (sînt electroliţi) deoarece ionizează (vezi Cap. 3).

6.5.4. PROPRIETĂŢI CHIMICE

a) Proprietăţi acido-bazice. Din punct de vedere al proprietăţilor acido-bazice, majoritatea hidrurilor covalente au caracter acid (HF, HCl, H_2S etc.); puţine au caracter bazic (NH_3, PH_3). Apa este un amfolit (vezi Cap. 5).

Să comparăm caracterul acido-bazic al unor hidruri reprezentate în tabelul 6.2. şi să desprindem cîteva concluzii.

Tabelul 6.2

Caracterul acido-bazic al unor hidruri

			HF acid slab
SiH_4 neutru	PH_3 bază slabă	H_2S acid slab	HCl acid tare
			HBr acid mai tare ca HCl
			HI acid mai tare decît HBr

Creşte caracterul acid al hidrurii (↓, în coloana din dreapta)

Creşte caracterul acid al hidrurii (→)

Concluzii: — *în perioadă* caracterul acid al hidrurilor creşte o dată cu creşterea caracterului electronegativ al nemetalului (creşte de la stînga la dreapta, cu numărul atomic *Z*);

— *în grupă* caracterul acid al hidrurilor creşte cu numărul atomic (*Z*) al nemetalului (creşte de sus în jos).

b) Reacţia cu oxizii. Hidrurile care au caracter acid reacţionează cu oxizii bazici, rezultînd săruri şi apă.

Exemplu: $2HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

Importanță industrială prezintă reacția acidului fluorhidric cu dioxidul de siliciu, aplicată la gravarea pe sticlă (sticla conține dioxid de siliciu).

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

c) Acțiunea reducătoare. Unele hidruri nemetalice au acțiune reducătoare deoarece nemetalul se oxidează trecînd în element liber sau în oxidul lui.

● Explicați de ce hidrogenul sulfurat este un agent reducător în reacțiile următoare:

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow S + 2HCl$$
$$H_2S + 3H_2SO_4 \rightarrow 4SO_2 + 4H_2O$$

d) Reacții de dublu schimb. Prin *reacții de dublu schimb*, unele hidruri ale nemetalelor formează precipitate diferit colorate și de aceea se folosesc ca reactivi în laborator, în chimia analitică.

Activitate independentă. Puneți în trei eprubete cîte 2 cm^3 de soluție de HCl, H_2S și NH_3. În prima eprubetă adăugați $AgNO_3$, în a doua $CuSO_4$ și în ultima NaOH (soluții). În prima, rezultă un precipitat alb (AgCl) în a doua apare precipitat negru (CuS) și din a treia se degajă un gaz (NH_3).

● Scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

e) Reacția de oxidare. Prin oxidare cu oxigen sau alți agenți oxidanți, hidrurile nemetalelor se transformă în nemetale libere, sau în oxizi ai nemetalelor.

Demonstrație experimentală. Se lucrează sub nișă! Într-o eprubetă se pune un vîrf de spatulă de dioxid de mangan; se adaugă 2—3 cm^3 de acid clorhidric concentrat. Se observă degajarea unui gaz, care are miros înțepător; este clorul.

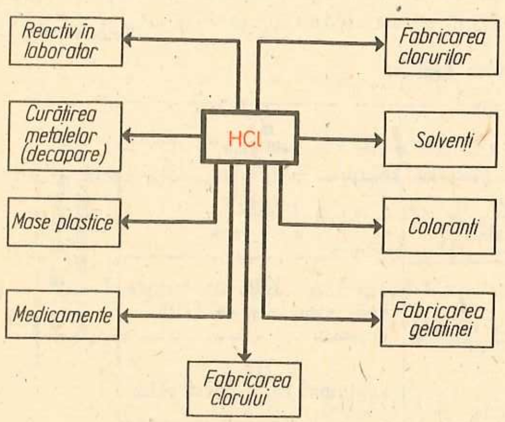


Fig. 6.6. Utilizările acidului clorhidric.

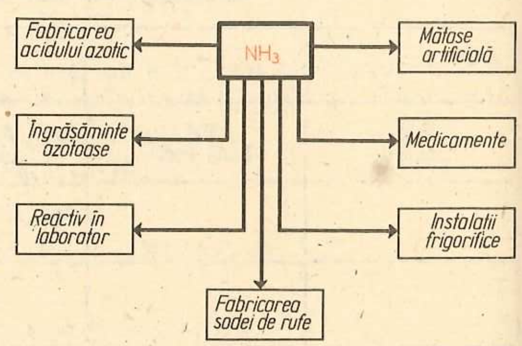


Fig. 6.7. Utilizările amoniacului.

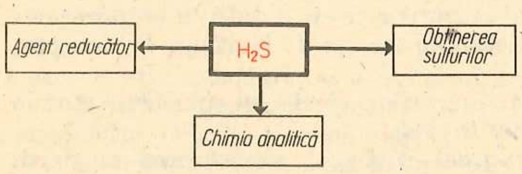


Fig. 6.8. Utilizările acidului sulfhidric.

Reacția care a avut loc este:

$$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$$

● Scrieți transferul de electroni din această ecuație.

Utilizările hidrurilor unor nemetale sînt prezentate în schemele din figurile 6.6 — 6.8.

6.6. COMPUȘII NEMETALELOR CU OXIGENUL (OXIZI)

6.6.1. OBȚINEREA OXIZILOR

a) Reacția de combinare. Reacția de combinare cu oxigenul, cu formare de oxizi, se aplică pentru toate nemetalele, exceptînd halogenii.

● Scrieți reacțiile de ardere ale carbonului și sulfului.

Fosforul alb (o formă alotropică a fosforului) se oxidează ușor.

Demonstrație experimentală. Într-o eprubetă se dizolvă o bucățică de fosfor alb în sulfură de carbon. Cu un cleşte se ia o bucată de hîrtie de filtru, se înmoaie în soluție și se agită în aer. Hîrtia se aprinde instantaneu, deoarece fosforul fin divizat de pe hîrtie se oxidează (se aprinde) la temperatură obișnuită. (De aceea fosforul alb se păstrează sub apă.)

Reacția care a avut loc este:

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

b) Reacția de oxidare a oxizilor inferiori. Oxizii inferiori ai nemetalelor trec prin oxidare în oxizi superiori.

De exemplu:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$
$$P_2O_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5$$

c) Reacția de descompunere. Prin descompunerea termică a unor compuși (acizi, săruri), rezultă oxizi ai nemetalelor.

$$\underset{\text{acid silicic}}{H_4SiO_4} \xrightarrow{t°C} SiO_2 + 2H_2O$$

$$CuCO_3 \xrightarrow{t°C} CuO + CO_2$$

d) Reacția unor săruri cu acizi minerali

Activitate independentă. Într-o eprubetă puneți o bucățică de marmură (sau cretă). Adăugați 2 cm^3 de soluție de acid clorhidric. Gazul care se degajă nu întreține arderea.

Reacția folosește la recunoașterea carbonaților, deoarece se produce efervescență, datorită degajării de dioxid de carbon:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

e) Reacția de oxidare a sulfurilor. Se aplică industrial pentru obținerea dioxidului de sulf; astfel, prin prăjirea (oxidarea la temperaturi mari) a piritei (FeS_2) se obține dioxidul de sulf, folosit mai departe la fabricarea acidului sulfuric, conform reacțiilor:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[400-500°C]{V_2O_5} 2SO_3$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Acidul sulfuric se fabrică la noi în țară la Combinatele Chimice de la Năvodari, Valea Călugărească, Copşa Mică, Victoria, Turnu Măgurele, Baia Mare.

6.6.2. STRUCTURĂ

În oxizii nemetalici se stabilesc legături covalente polare. Dacă structura oxidului este simetrică, molecula este nepolară; de exemplu, molecula dioxidului de carbon:

$$\ddot{O} = C = \ddot{O}$$

În majoritatea cazurilor însă, moleculele acestor oxizi sînt polare.

În unii oxizi nemetalici se întîlnesc şi legături covalente coordinative (vezi Cap. 2).

6.6.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

În condiții normale, cei mai mulți oxizi ai nemetalelor se găsesc în stare gazoasă (CO, CO_2, NO_2, SO_2); un număr restrîns sînt în stare lichidă (SO_3, Cl_2O_7) şi foarte puțini, în stare solidă (SiO_2, P_2O_5). Toți aceşti oxizi (exceptînd SiO_2) sînt solubili în apă.

În general, oxizii nemetalelor sînt incolori. Unii dintre ei sînt substanțe care absorb apa, cum sînt de exemplu SO_3 şi P_2O_5, folosiți în reacțiile de deshidratare (eliminarea apei).

Unii dintre oxizi au acțiune toxică asupra organismului, ca de exemplu: CO, P_2O_5, SO_2.

6.6.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

a) Caracterul acid. Majoritatea oxizilor nemetalelor sînt *oxizi acizi* (excepție fac unii oxizi inferiori ca NO, CO, N_2O).

Toți oxizii acizi (în afară de dioxidul de siliciu care este insolubil) formează cu apa *acizi;* ei se mai numesc *anhidride acide.*

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{acid carbonic}}{H_2CO_3}$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{acid sulfuros}}{H_2SO_3}$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow \underset{\text{acid fosforic}}{2H_3PO_4}$$

Pentaoxidul de fosfor are afinitate mare pentru apă (este *higroscopic)* şi de aceea se foloseşte în laborator şi în industrie ca deshidratant.

Caracterul acid al oxizilor elementelor nemetalice variază în acelaşi sens cu caracterul covalent al legăturii E — O şi cu caracterul electronegativ al nemetalului; oxizilor cu caracter acid pronunțat le corespund acizi tari (vezi tabelul 6.3.).

Tabelul 6.3

Variația caracterului acid al oxizilor elementelor nemetalice

Elementul	Si	P	S	Cl
Formula oxidului	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Formula acidului	H_4SiO_4 acid silicic	H_3PO_4 acid fosforic	H_2SO_4 acid sulfuric	$HClO_4$ acid percloric
Tăria acidului	foarte slab	slab	tare	foarte tare

Creşte caracterul covalent al legăturii →
Creşte caracterul acid al oxizilor →
Creşte tăria acizilor →

Deci caracterul acid al oxizilor *creşte* în perioadă *de la stînga la dreapta*, de la elementele grupei a III-a la elementele grupei a VII-a.

Acest caracter se concretizează atît prin reacția oxizilor acizi cu apa, cît şi cu oxizii bazici şi bazele; cu oxizii bazici dau *săruri*, iar cu bazele dau *săruri şi apă.*

$$SiO_2 + CaO \xrightarrow{t°C} \underset{\text{silicat de calciu}}{CaSiO_3}$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{carbonat de calciu}}{CaCO_3} + H_2O$$

Activitate independentă Într-o eprubetă preparați dioxid de carbon din bucăți de marmură şi acid clorhidric; cu ajutorul unui tub în formă de U barbotați gazul rezultat (CO_2) într-un vas care conține apă de var ($Ca(OH)_2$). Ce observați?

Este reacția de recunoaştere a dioxidului de carbon.

b) Caracterul reducător. Caracterul reducător al unor oxizi inferiori ai nemetalelor se manifestă în reacțiile în care aceştia scot oxigenul din compuşi, ei trecînd în oxizi superiori. De exemplu, oxidul de cupru se reduce la cupru metalic în prezența oxidului de carbon $CuO + CO \xrightarrow{t°C} Cu + CO_2$

Acelaşi caracter reducător îl are oxidul de carbon, în reacția cu vaporii de apă:

$$CO + H_2O\ (\text{vapori}) \rightarrow CO_2 + H_2$$

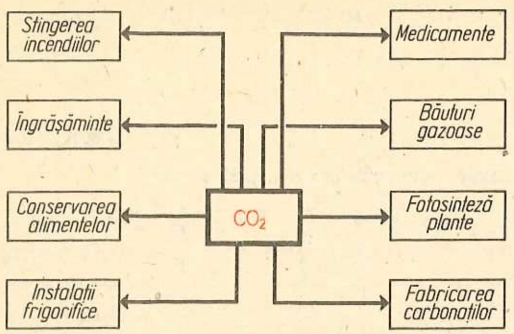


Fig. 6.9. Importanța și utilizările dioxidului de carbon.

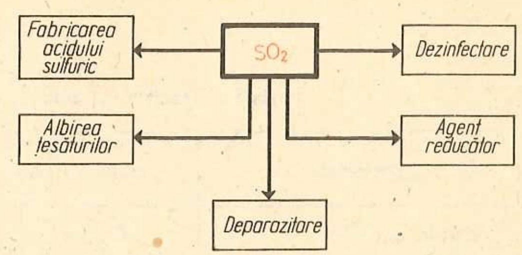


Fig. 6.10. Importanța și utilizările dioxidului de sulf.

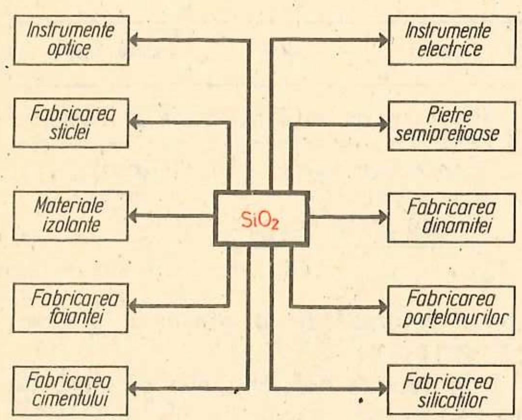


Fig. 6.11. Importanța și utilizările dioxidului de siliciu.

Activitate independentă. Într-o eprubetă umedă se culege dioxid de sulf (obținut din Na_2SO_3 și HCl). Cu ajutorul unui tub în formă de U se introduce hidrogen sulfurat gazos (preparat din FeS și HCl). Pe pereții eprubetei se depune sulf (galben).

Reacția care a avut loc este:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

● Precizați care este reducătorul și care oxidantul în reacția de mai sus.

Importanța și utilizările unor oxizi ai nemetalelor sînt prezentnte în schemele din figurile 6.9—6.11.

SUMAR

Elementele cu caracter nemetalic sînt în număr mic. În sistemul periodic, dacă se duce o diagonală de la litiu (grupa I *A*) la astatiniu (grupa a VII-a *A*), nemetalele se găsesc în triunghiul din dreapta, sus.

Cel mai răspîndit nemetal din univers este hidrogenul; cele mai răspîndite nemetale din scoarța terestră sînt siliciul și oxigenul (ca oxizi, săruri).

Metodele de obținere a nemetalelor nu sînt generale; ele se aplică la un grup de nemetale sau la cîte un nemetal.

Nemetalele se găsesc în stare de agregare solidă (carbonul, siliciul, fosforul, iodul) sau gazoasă (hidrogenul, oxigenul, azotul, clorul, fluorul); singurul nemetal lichid este bromul.

Nemetalele nu sînt maleabile și nici ductile; nu conduc curentul electric (excepție o face carbonul sub formă de grafit).

Solubilitatea nemetalelor în apă este redusă; majoritatea nemetalelor se dizolvă în solvenți nepolari.

Nemetalele au caracter electronegativ: majoritatea acceptă electroni și formează ioni negativi. În reacție cu metalele dau, în general, compuși ionici. Nemetalele formează între ele compuși covalenți; în majoritatea cazurilor, acești compuși au molecule polare.

Compușii nemetalelor cu hidrogenul sînt *hidruri* covalente; cele mai multe din aceste hidruri au molecule polare. Unele hidruri (HCl, H_2S) au caracter acid, altele au caracter bazic (NH_3, PH_3); caracterul acid al hidrurilor nemetalelor crește în perioadă, de la stînga la dreapta și în grupă, de sus în jos.

Nemetalele formează cu oxigenul *oxizi* de tip covalent; majoritatea acestora sînt *oxizi acizi (anhidride acide)*. Tăria acizilor pe care îi formează crește în perioadă, de la stînga la dreapta.

Nemetalele au importanță ca elemente componente ale substanțelor vitale (proteine, grăsimi, zaharuri) cît și ca elemente ce intră în compoziția atmosferei, hidrosferei, litosferei.

Ele formează compuși chimici importanți în toate ramurile industriale.

ÎNTREBĂRI DE AUTOCONTROL

1. Scrieți reacțiile care au loc la electrozi în cazul electrolizei CaF_2 (topitură) și NaBr (soluție).
2. Se dau reacțiile: $2HCl + Br_2 = Cl_2 + 2HBr$

   $$2HCl + I_2 = Cl_2 + 2HI$$

   Care dintre ele are loc cu viteză mai mare și de ce?
3. Care reactant se oxidează și care se reduce în ecuația:

   $$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

4. Care este rolul acidului iodhidric în reacția lui cu acidul sulfuric:

   $$2HI + H_2SO_4 = I_2 + SO_2 + 2H_2O$$

5. Aranjați următoarele hidruri în ordinea creșterii polarității:

   $$H_2S,\ HF,\ NH_3,\ HCl,\ CH_4,\ H_2O$$

6. Scrieți trei reacții care să demonstreze caracterul acid al hidrogenului sulfurat.
7. Oxigenul și sulful se găsesc în aceeași grupă; de ce hidrura oxigenului (H_2O) este lichidă și hidrura sulfului (H_2S) este gazoasă la temperatură obișnuită?
8. Scrieți patru reacții de obținere a dioxidului de sulf.
9. Indicați trei reacții din care să rezulte caracterul acid al SO_3.
10. Care din oxizii următori sînt anhidride acide: SiO_2, CO, P_4O_6, NO?
11. Aranjați în ordinea creșterii caracterului acid următorii oxizi:

    $$SO_3,\ B_2O_3,\ Cl_2O_7,\ SiO_2,\ P_4O_{10}$$

12. Indicați care este acidul cel mai tare dintre: H_3PO_4, H_2SO_4, H_2CO_3.
13. Care este reacția pentaoxidului de fosfor cu hidroxidul de sodiu?
14. Știind că sticla este un amestec de silicați de sodiu și calciu, scrieți reacția care are loc la gravarea pe sticlă cu acid fluorhidric.

PROBLEME

1. O tonă pirită cu 20% impurități se prăjește. Se cere:
   — volumul de dioxid de sulf rezultat;
   — volumul de aer necesar prăjirii (20% O_2).
2. 4 m^3 metan de puritate 99% se supun descompunerii termice; știind că numai 60% se descompune în elementele componente, se cer volumul de hidrogen și cantitatea de negru de fum care se obține.

3. 4 kmoli de Fe_3O_4 se reduc cu hidrogen; ce volum de hidrogen s-a folosit? Ce cantitate de fier a rezultat?

4. 8 dm^3 de hidrogen reacţionează cu 10 dm^3 de clor; se cere:
   - volumul de acid clorhidric rezultat;
   - compoziţia procentuală în volume a amestecului după reacţie;
   - volumul de soluţie $2N$ obţinută din HCl rezultat.

5. 600 g huilă (cărbune cu 80% carbon) reacţionează cu vapori de apă; ce volum de gaze rezultă în condiţii normale?

6. O probă de 20 g CuO şi Fe_2O_3 se tratează cu hidrogen; ştiind că s-au folosit 8,96 dm^3 hidrogen se cere:
   - compoziţia în procente de masă a amestecului;
   - compoziţia în procente molare a amestecului.

7. Un amestec de 116 g CO şi CO_2 formează, în reacţie cu lapte de var, 200 g precipitat. Care este compoziţia molară a amestecului? Ce volum de aer se foloseşte pentru transformarea CO în CO_2?

8. Se calcinează un kilogram calcar cu un conţinut de 80% $CaCO_3$; ce volum de CO_2 se obţine? Cu ce volum de soluţie NaOH de concentraţie $2M$ reacţionează CO_2 rezultat?

9. Ce volum de SO_2 (c.n.) este necesar pentru a transforma 200 g soluţie 20% NaOH în sulfit de sodiu? Din ce cantitate de sulf se poate obţine SO_2 din problemă?

10. O masă de 300 g soluţie de acid sulfuric de concentraţie 40% reacţionează cu fluorină (CaF_2). Se cere:
    - cantitatea de HF care rezultă;
    - cantitatea de CaF_2 reacţionată;
    - cantitatea de SiO_2 atacată de HF rezultat.

7.

METALE

7.1. STARE NATURALĂ

Dintre cele 105 elemente cunoscute, 81 sînt metale; ultimele metale descoperite sînt kurceatoviu (Ku) cu $Z = 104$ şi hahniu (Hn) cu $Z = 105$.

Metalele se găsesc rar în natură sub formă nativă, adică libere, necombinate, de exemplu metalele preţioase, ca argintul, aurul, platina.

Cele mai multe metale sînt răspîndite în scoarţa terestră sub formă de *minerale*.

Mineralul este un corp chimic natural mai mult sau mai puţin omogen, component al rocilor şi al minereurilor, format în urma proceselor geologice, frecvent reprezentat printr-o combinaţie chimică şi mai rar prin elemente native.

Minereul este o acumulare de unul sau mai multe minerale, din care se pot extrage pe scară industrială, în mod rentabil, unul sau mai multe componente utile (cel mai frecvent metale).

Minereul din care se extrage metalul este însoţit adeseori de minerale nemetalifere, care formează *ganga* sau *sterilul*.

Metalele cele mai frecvent întîlnite în natură sînt aluminiul, fierul, calciul, sodiul şi potasiul; cele mai rare sînt manganul, zincul, cuprul, plumbul, argintul, aurul.

În tabelul 7.1 se prezintă răspîndirea unor metale uzuale în litosferă şi mineralele ce le conţin.

Tabelul 7.1.

Răspîndirea în litosferă a unor metale şi mineralele care le conţin

Element	% în scoarţa pămîntului	Minerale
Al	7,5	Aluminosilicaţi, feldspaţi, oxizi
Fe	4,7	Oxizi, sulfuri, carbonaţi
Ca	3,4	Carbonaţi, sulfaţi, fluoruri
Na	2,6	Cloruri, silicaţi, azotaţi
K	2,4	Cloruri, silicaţi
Mg	1,9	Carbonaţi, cloruri, silicaţi
Cu	0,1	Sulfuri, carbonaţi
Zn	0,02	Sulfuri, oxizi
Pb	0,002	Sulfuri, sulfaţi, carbonaţi

Se observă că metalele din grupa I *A* (Na, K) se găsesc în natură sub formă de *halogenuri* (cloruri), *silicaţi* şi *azotaţi;* metalele din grupa a II-a *A*(Mg, Ca) sînt conţinute în *carbonaţi* şi *sulfaţi*.

Aluminiul, metalul cel mai răspîndit, formează minerale de bază ale scoarţei terestre, *aluminosilicaţi* şi *feldspaţi;* el nu se extrage însă din aceste minerale, deoarece au conţinut mare de steril şi nu este rentabilă prelucrarea lor. Minereul

folosit la obținerea industrială a aluminiului este oxidul de aluminiu hidratat, numit *bauxită*. Metalele tranziționale se găsesc răspîndite în natură în special sub formă de *sulfuri* și *oxizi*.

7.2. METODE GENERALE DE OBȚINERE A METALELOR

Ramura industriei care se ocupă cu obținerea metalelor din minereuri, prepararea aliajelor și prelucrarea lor termică și mecanică pînă la obiecte uzuale, poartă numele de *metalurgie*.

Orice procedeu de obținere a unui metal cuprinde două etape:

a) prelucrarea mecanică a minereului și

b) prelucrarea chimică pentru extragerea propriu-zisă a metalului din minereu.

a. PRELUCRAREA MECANICĂ A MINEREULUI

Prelucrarea mecanică cuprinde un ansamblu de operații, care constau în sfărîmare (concasare), măcinare și concentrare, la care este supus minereul. Scopul urmărit este aducerea materialului la o granulație optimă, îndepărtarea sterilului și îmbogățirea minereului în produs util.

Una din cele mai folosite metode de concentrare este *flotația*. Aceasta constă în trecerea unui curent de aer printr-o suspensie în apă, de minereu fin măcinat amestecat cu substanțe spumante (de exemplu cu uleiuri, mai ușoare decît apa). Particulele de minereu util aderă la bulele de aer și se adună în spuma care se ridică la suprafața lichidului, în timp ce particulele de steril se udă cu apă și cad la fundul vasului.

Spuma de la suprafața lichidului se colectează și minereul util concentrat se supune unui proces chimic prin care se obține metalul.

b. PRELUCRAREA CHIMICĂ A MINEREULUI

Prelucrarea chimică se face prin metode diferite, care depind de natura minereului și a metalului care trebuie extras.

Uneori, este necesară trecerea metalului din compușii în care se află în minereu, în alți compuși care pot fi mai ușor prelucrați chimic. De exemplu, carbonații se trec în oxizi prin calcinare, iar sulfurile se transformă în oxizi prin ardere în aer (prăjire).

Procedeele cele mai frecvent utilizate pentru obținerea metalelor pot fi clasificate în trei categorii:

1) procedee electrometalurgice;

2) procedee pirometalurgice;

3) procedee hidrometalurgice.

1) *Procedeele electrometalurgice* constau în electroliza unor compuși ai metalelor, în stare de topitură sau în soluție apoasă.

Metalele puternic electropozitive (din grupele I *A* și a II-a *A*) se obțin prin electroliza combinațiilor lor naturale în stare topită; de exemplu, sodiul din clorura de sodiu, potasiul din clorura de potasiu, calciul din fluorura de calciu și magneziul din clorura de magneziu.

Obținerea sodiului prin electroliza clorurii de sodiu NaCl în stare topită se realizează industrial într-o celulă de electroliză a cărei secțiune este reprezentată în figura 7.1.

Dirijarea ionilor spre cei doi electrozi și reacțiile care au loc acolo sînt ilustrate pe schema din figura 7.2.

Topitura de NaCl este formată din ioni mobili de Na^+ și Cl^-.

$$NaCl \xrightarrow{t^\circ C} Na^+ + Cl^-.$$

Ionii negativi de clor se orientează (migrează) spre anod, cedează anodului cîte un electron, devenind atomi liberi, care fiind instabili, se unesc doi cîte doi, degajîndu-se sub formă de clor molecular:

la anod (+) $Cl^- - e^- = Cl;$ $\qquad Cl + Cl = Cl_2\uparrow$

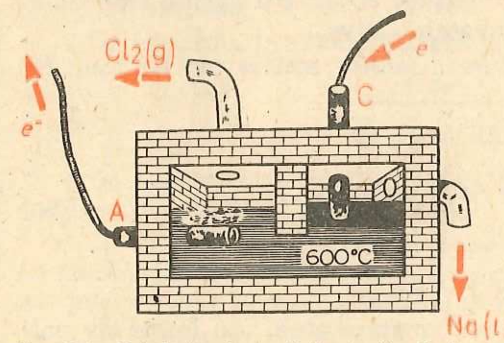


Fig. 7.1. Celula de electroliză a topiturii de clorură de sodiu.

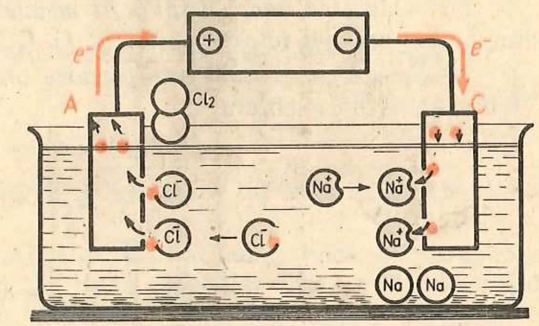


Fig. 7.2. Dirijarea ionilor de către cîmpul electric.

Ionii pozitivi de sodiu sînt atrași de catod, acceptă de la acesta cîte un electron și devin atomi, care se depun:

la catod (—) $Na^+ + e^- = Na\downarrow$

Reacția totală poate fi scrisă astfel:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{electroliză}} 2Na\downarrow + Cl_2\uparrow$$

Aluminiul se obține prin electroliza oxidului de aluminiu Al_2O_3 dizolvat în criolit ($Na_3[AlF_6]$)topit, folosind electrozi de cărbune.

Metalele mai puțin active (de exemplu Ni, Cu) se obțin prin electroliza unor compuși ai lor în soluție.

2) *Procedeele pirometalurgice* au loc la temperaturi ridicate și se pot împărți în două categorii: *metode de descompunere termică* și *metode de reducere.*

a) Descompunerea termică a unor săruri sau oxizi.

Demonstrație experimentală. Se încălzește sub nișă, la flacăra unui bec de gaz, o eprubetă care conține oxid roșu de mercur (HgO). Se observă apariția unor picături de mercur pe pereții eprubetei și degajarea unui gaz. Dacă la gura eprubetei se ține un băț de chibrit incandescent, acesta se aprinde, deci gazul degajat este O_2.

În experienţa descrisă a avut loc reacţia de descompunere termică a HgO conform reacţiei cu transfer de electroni:

$$2HgO \xrightarrow[2\times 2e^-]{500°C} 2Hg + O_2 \uparrow$$

Metalele foarte puţin active (Au, Pt, Ag) se pot obţine prin descompunerea termică a unor săruri, de exemplu:

$$2AuCl_3 \xrightarrow[2\times 3e^-]{200°C} 2Au + 3Cl_2 \uparrow$$

Metoda nu prezintă interes practic pentru metalele uzuale deoarece, în general, oxizii acestora se descompun la temperaturi foarte ridicate şi ar necesita consum prea mare de energie.

b) Reducerea unor compuşi ai metalelor se face cu diferiţi agenţi reducători, dintre care cei mai folosiţi sînt: H_2, C, CO, metale active.

— *Reducerea cu hidrogen* permite obţinerea multor metale ca: Ni, Cu, Fe, W din oxizi, de exemplu:

$$NiO + H_2 \xrightarrow[2e^-]{t°C} Ni + H_2O \uparrow$$

$$CuO + H_2 \xrightarrow[2e^-]{t°C} Cu + H_2O \uparrow$$

Unele metale obţinute prin această metodă în stare pură, sub formă de pulbere, se utilizează drept catalizatori.

— *Reducerea cu carbon*, foloseşte ca agent reducător cărbunele (cocs sau mangal). Carbonul se combină cu oxigenul din oxizi, punînd în libertate metalul.

Demonstraţie experimentală. Într-o eprubetă se introduce un amestec format din o parte oxid de cupru şi patru părţi cărbune fin divizat. Se încălzeşte eprubeta la flacăra unui bec de gaz. Se observă depunerea cuprului pe pereţii eprubetei.

Reacţia care are loc în experienţă este:

$$2CuO + C \xrightarrow[2\times 2e^-]{t°C} 2Cu + CO_2 \uparrow$$

— *Reducerea cu oxid de carbon* CO are numeroase aplicaţii industriale, în special în metalurgia fierului. De obicei se porneşte tot de la cărbune, care prin ardere în atmosferă săracă în oxigen formează CO.

Reacţia care are loc în cazul reducerii fierului din oxidul de fier Fe_2O_3 în furnal, este:

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow[2\times 3e^-]{t°C} 2Fe + 3CO_2 \uparrow$$

Metodele de reducere cu C şi cu CO se pot aplica şi la minereuri care conţin sulfuri. În acest caz, este necesară o etapă preliminară de prăjire a sulfurilor

pentru transformarea lor în oxizi. De exemplu, la obţinerea cuprului din sulfura de cupru CuS are loc mai întîi reacţia:

$$2CuS + 3O_2 \xrightarrow{t°C} 2CuO + 2SO_2 \uparrow$$

şi apoi se face reducerea oxidului de cupru.

De cele mai multe ori, SO_2 care se degajă la prăjirea sulfurilor este folosit la fabricarea acidului sulfuric (vezi fig. 6.10).

● Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice pentru obţinerea zincului din sulfura de zinc (ZnS) prin reducere cu CO.

— *Reducerea cu un metal* se aplică în general în cazul compuşilor acelor metale care nu se pot reduce cu cărbune.

În acest scop, o largă utilizare industrială o are aluminiul. Procedeul poartă numele de *aluminotermie* şi se foloseşte pentru obţinerea în stare pură a metalelor care se topesc la temperaturi înalte, cum sînt: W, Cr, Mn, V şi pentru prepararea de oţeluri speciale.

De exemplu, în cazul obţinerii cromului pe această cale, are loc reacţia:

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow[2\times 3e^-]{t°C} 2Cr + Al_2O_3$$

De asemenea, fierul este folosit, pentru reducerea la metal a unor sulfuri, ca sulfura de mercur (HgS).

3) *Procedeele hidrometalurgice* se realizează prin acţiunea unor soluţii apoase de reactivi asupra minereului fin divizat. În urma reacţiilor care au loc se obţin compuşi solubili în apă ai metalului din minereu.

De exemplu:

— oxizii şi carbonaţii de cupru se „dizolvă" cu soluţie de acid sulfuric diluat:

$$CuO \downarrow + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$CuCO_3 \downarrow + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

— sulfurile de cupru se tratează cu soluţie de sulfat de fier (III)

$$Cu_2S \downarrow + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S \downarrow$$

Într-o etapă următoare se obţine metalul prin reducere cu H_2, SO_2, un metal mai activ, sau pe cale electrolitică.

7.3. PROPRIETĂŢI FIZICE GENERALE ALE METALELOR

Metalele prezintă o serie de proprietăţi fizice caracteristice, care se datoresc structurii reţelei metalice (vezi subcapitolul 2.5).

Starea de agregare. În condiţii normale, metalele sînt solide, cu excepţia mercurului care este lichid.

Luciul metalic. Metalele în stare compactă prezintă luciu, datorită proprietăţii de a reflecta razele de lumină care cad pe suprafaţa lor. Cînd se găsesc în stare de particule cu dimensiuni mici, majoritatea metalelor, cu excepţia magneziului şi aluminiului, îşi pierd luciul.

Opacitatea. Deoarece lumina care vine în contact cu metalul întîlneşte electronii mobili din structura acestuia, ea este fie reflectată, fie absorbită, dar nu

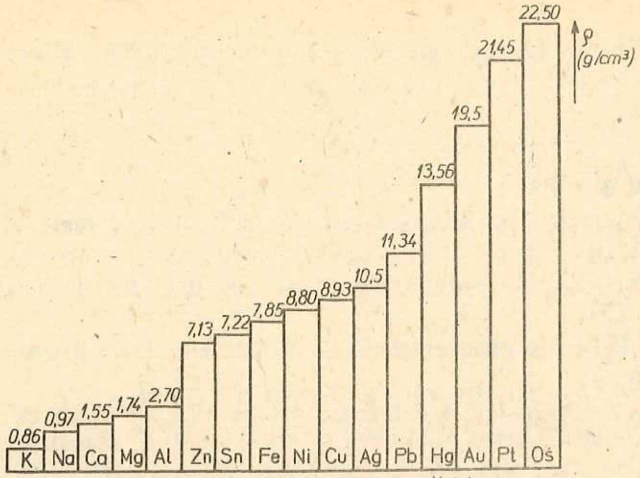


Fig. 7.3. Diagrama densității metalelor.

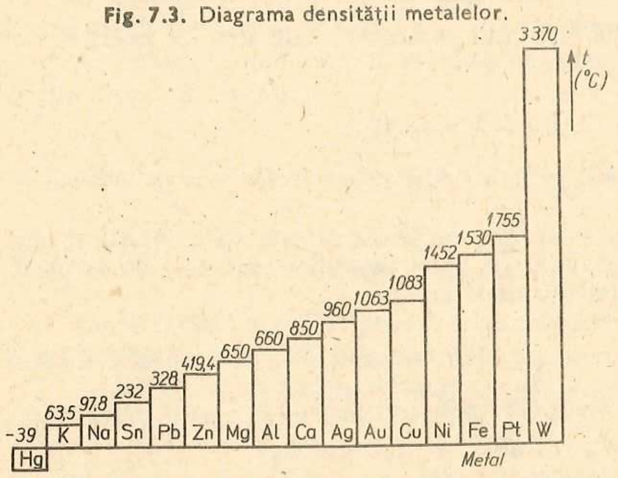


Fig. 7.4. Diagrama temperaturii de topire a metalelor.

poate trece prin metale (nu poate fi transmisă). Din acest motiv, metalele nu sînt transparente nici cînd se află sub formă de foițe; metalele sînt *opace*.

Culoarea. Majoritatea metalelor sînt colorate în alb-argintiu (de exemplu: Na, K, Ca, Mg, Al, Cr, Hg), sau în cenușiu (de exemplu: Pb, Fe). Cuprul și aurul au culoare galben-roșcată.

Densitatea metalelor variază în limite foarte largi, de la valori subunitare, pînă la valori de ordinul zecilor de grame/cm³, după cum se vede din figura 7.3. După densitate, metalele se pot împărți în două categorii: metale *ușoare* (cu densitate mai mică de 5 g/cm³) și metale *grele*.

Temperatura de topire. Temperatura la care metalele trec din stare solidă în stare lichidă, numită temperatură de topire, variază între limite foarte largi (fig. 7.4).

Conductibilitatea electrică. Datorită existenței electronilor mobili din structura metalelor, acestea au proprietatea de a conduce curentul electric. Dacă se aplică o diferență de potențial oricît de mică la extremitățile unei bucăți de metal (fir sau placă), electronii mobili din rețeaua metalică își ordonează mișcările, deplasîndu-se în direcția egalizării potențialului.

Metalele cu cea mai bună conductibilitate electrică sînt: Ag, Cu, Au, Al.

Conductibilitatea electrică a metalelor este micșorată de neregularitățile care există în structura rețelei metalice, precum și de prezența unor atomi străini conținuți ca impurități în metal.

Conductibilitatea termică este proprietatea metalelor de a fi bune conducătoare de căldură. Această proprietate se explică tot prin existența electronilor mobili în rețeaua metalică.

Metalele cu conductibilitatea termică cea mai mare sînt: Ag, Cu, Al.

Duritatea este o proprietate mecanică a metalelor, care indică rezistența lor la acțiunea unor forțe exterioare (zgîriere, lovire). Pentru aprecierea durității se folosește scara M o h s care are 10 unități: 1 corespunde durității talcului, iar 10 durității diamantului.

După cum se vede din figura 7.5, există metale cu duritate foarte mică, subunitară (K, Na), altele au duritate mică sau medie (de exemplu: Pb, Ca, Mg, Sn, Ag, Au), iar unele sînt foarte dure (de exemplu: Cr, W).

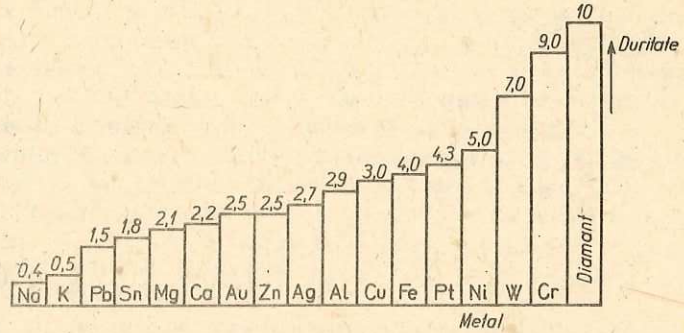


Fig. 7.5. Diagrama durității metalelor (exprimată în comparație cu diamantul).

Plasticitatea. Maleabilitatea și ductilitatea. Plasticitatea este o *proprietate mecanică* a metalelor, care le permite să sufere deformări permanente, sub acțiunea unor forțe exterioare, fără să se rupă rețeaua metalică (fig. 7.6).

Pe baza plasticității, unele metale pot fi trase în fire (proprietate numită *ductilitate*), sau în foi (*maleabilitate*).

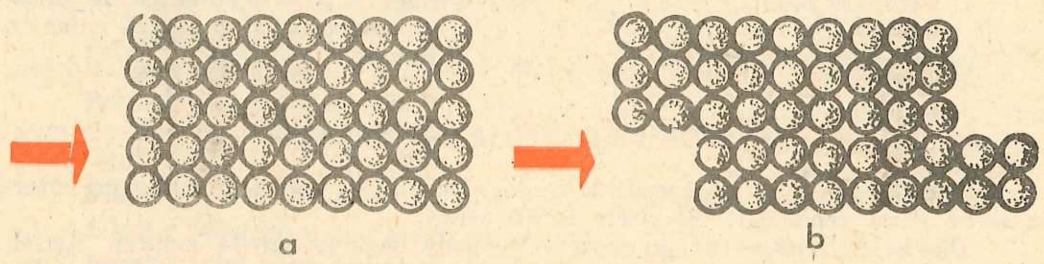


Fig. 7.6. Deformarea unui metal sub acțiunea unei forțe.

Operația prin care metalele (de exemplu: Ag, Cu, Al) se trag în fire poartă numele de *filare* (de exemplu, dintr-un gram de Ag se poate trage un fir atît de subțire, încît lungimea lui i-ar permite să înconjoare globul pămîntesc la ecuator). Operația de tragere în foi a unor metale (de exemplu: Au, Cu, Zn) se numește *laminare*. Deoarece plasticitatea crește cu temperatura, metalele se încălzesc pentru a fi prelucrate mecanic.

Insolubilitatea în dizolvanți comuni. Metalele se dizolvă numai în alte metale, cu formare de aliaje.

7.4. ALIAJE

De cele mai multe ori, metalele sînt folosite în industrie sub formă de aliaje, care au calități superioare metalelor pure componente.

Aliajele sînt materiale metalice obținute prin difuzia în stare topită a două sau mai multe metale; uneori aliajele rezultă din metale cu adaosuri de nemetale.

Aliajele pot fi *omogene* sau *eterogene* (neomogene); aliajele omogene se mai numesc *soluții solide*.

Ca *aliaje omogene* se cunosc: aurul cu argintul (aurul dentar), aurul cu argint și cupru (aurul pentru bijuterii), fierul cu nichelul, fierul cu cobaltul etc.

Metalele care se află departe unul de altul în sistemul periodic formează aliaje care conțin două metale cu o compoziție chimică definită *(compuși intermetalici)*;

În acești compuși raportul de combinare al metalelor nu corespunde valențelor lor. De exemplu, aurul cu zincul dau aliaje omogene, formate din următorii compuși intermetalici: AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_3$. Tot astfel de aliaje formează cuprul cu zincul, aluminiul cu magneziul, sodiul cu plumbul.

Exemple de *aliaje eterogene* sînt: aliajul de lipit (plumb cu staniu), aliajul tipografic (plumb cu staniu și stibiu), aliajul staniului cu zincul etc.

Alte aliaje reprezintă compuși între metale și nemetale. Un exemplu îl constituie *fonta*, un aliaj eterogen, care conține compusul chimic Fe_3C, numit *cementită*.

7.4.1. OBȚINEREA ALIAJELOR

Sînt mai multe procedee industriale de obținere a aliajelor.

a) *Obținerea aliajelor prin topire.* Metalele sînt fie topite separat și apoi amestecate, fie se topește întîi un metal și în topitura lui se dizolvă celelalte componente (de ex. feroaliajele).

b) *Obținerea aliajelor din minereuri.* Minereurile complexe care conțin mai multe metale se prelucrează direct și se transformă în aliaje ale metalelor componente (de ex. aliajele de cupru și nichel).

c) *Obținerea aliajelor prin reducere concomitentă.* Se supune reducerii un amestec de oxizi metalici care se transformă în metalele respective și se aliază chiar în cuptorul de reducere. Astfel se obține aliajul plumbului cu stibiul.

7.4.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE ALIAJELOR

Densitatea (greutatea specifică) a aliajelor este de cele mai multe ori intermediară între densitățile metalelor constituente.

Duritatea aliajelor este mai mare decît a metalelor pure care le compun. Astfel, oțelurile (aliaje ale fierului cu carbonul) au duritatea mult mai mare decît a fierului pur.

Un adaos de carbon și wolfram dublează duritatea fierului.

Mărirea durității prin aliere este unul din motivele pentru care se elaborează aliajele.

Temperatura de topire este mai mică în cazul aliajelor, decît temperaturile de topire ale metalelor respective; proprietatea se folosește în procesele de prelucrare la cald.

Conductibilitatea electrică a aliajului este mai mică decît conductibilitatea componentelor; pe această proprietate se bazează obținerea unor aliaje (constantan, nichelină) cu rezistență electrică mare, folosite în electrotehnică.

Rezistența mecanică a metalelor crește prin aliere; de exemplu, alama, aliaj de cupru și zinc, este de aproape două ori mai rezistentă decît cuprul pur și de patru ori mai rezistentă decît zincul.

Rezistența la coroziune se mărește dacă metalele se aliază; aliajele sînt rezistente la acțiunea agenților fizici și chimici din atmosferă.

7.4.3. ALIAJE CU IMPORTANȚĂ INDUSTRIALĂ

Fonta este un aliaj al fierului cu carbonul în procent de 1,7—5% C.

Există trei categorii de fonte.

— *Fonta de turnătorie*, în care carbonul este conținut sub formă de grafit, are în compoziție siliciu, mangan și procente mici de fosfor și sulf. Este folosită pentru confecționarea de radiatoare, calorifere, plite, ceaune etc.

— *Fonta de afinare*, care conține carbonul sub formă de cementită (Fe_3C), are duritatea mai mare și constituie materia primă pentru prepararea oțelurilor.

— *Feroaliajele* conțin procente mai mari de mangan (feromangan), de crom (ferocrom), de molibden (feromolibden), de vanadiu (ferovanadiu).

Ele servesc la fabricarea oțelurilor speciale, cu calități superioare.

Oțelurile conțin fier și procent mai mic de carbon decît fontele (0,3—2%C); de asemenea, elementele siliciu, mangan, sulf și fosfor sînt în procente foarte reduse (urme).

Oțelurile-carbon, aliaje ale fierului cu carbonul, care mai pot conține mangan, siliciu, sulf și fosfor, sînt întrebuințate în construcții mecanice și pentru unele piese metalice.

Oțelurile speciale conțin și alte metale care le îmbunătățesc calitățile: nichel, crom, vanadiu, cobalt, wolfram etc.

— *Oțelurile cu nichel* sînt rezistente la solicitări mecanice și de aceea se utilizează în construcții de mașini.

— *Oțelurile cu crom* au duritate mare și se folosesc la fabricarea de unelte, bile și roți dințate, piese inoxidabile etc.

— *Oțelurile rapide*, care conțin pe lîngă fier și carbon elemente ca: wolfram, crom, vanadiu, cobalt, mangan, siliciu sînt folosite la fabricarea cuțitelor pentru mașini așchietoare și a burghielor rezistente la viteze mari de tăiere.

Alamele sînt aliaje ale cuprului cu zincul; ele se prelucrează la strung, dar nu pot fi turnate. Se folosesc la confecționarea de ventile, piulițe, inele, bucșe etc.

Bronzurile sînt constituite din cupru și staniu; se pot turna foarte bine, sînt dure și rezistente. Din ele se confecționează lagăre, armături speciale, table, sîrme, statui etc.

Aliajele de lipit sînt aliaje ale plumbului cu staniul.

Aliajele tipografice conțin plumb, stibiu și staniu.

Duraluminiul este un aliaj al aluminiului cu procente mici de cupru, mangan și magneziu; are o mare duritate și se folosește în industria aeronautică și a automobilelor.

Amalgamele sînt aliajele mercurului cu diferite metale; se folosesc în tehnica dentară și în procese electrolitice.

7.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE GENERALE ALE METALELOR

Metalele reacționează cu o mare varietate de substanțe simple și substanțe compuse, de natură anorganică, sau organică, conducînd la compuși diferiți, cu largi aplicații în toate domeniile de activitate.

Elementele chimice pot fi comparate în raport cu caracterul lor electrochimic. *Metalelor* le este propriu *caracterul electropozitiv*, deoarece ele au tendința de a ceda electroni pentru a-și realiza configurația stabilă de gaz rar.

Prin cedare de electroni, atomii de metale se oxidează, trecînd în ioni pozitivi (cationi):

$$\boxed{\text{Metal}} \xrightarrow[\text{— electroni}]{\text{Oxidare}} \boxed{\text{Ion pozitiv (cation)}}$$

Din studierea subcapitolului 1.5 ați învățat că atomul unui metal se oxidează cu atît mai ușor, cu cît are mai puțini electroni pe ultimul strat și cu cît aceștia sînt mai îndepărtați de nucleu. Cu cît atomul cedează mai ușor electroni, cu atît el are caracter electropozitiv mai pronunțat.

Așezarea metalelor în funcție de caracterul lor electrochimic și anume, în ordinea descreșterii caracterului electropozitiv, a condus la alcătuirea unei serii numită *seria de activitate a metalelor*, *seria activității electrochimice* sau *seria* Beketov-Volta. Metalele cu cele mai importante aplicații practice, sînt aranjate în următoarea ordine:

K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, [H_2] Cu, Bi, Sb, Hg, Ag, Pt, Au

← Crește caracterul electropozitiv

Scade activitatea chimică →

Metalele din stînga seriei se află în natură numai sub formă de compuși, în timp ce metalele de la sfîrșitul seriei (Ag, Au, Pt) se găsesc în zăcăminte în stare metalică (vezi tabelul 7.1).

Hidrogenul a fost plasat și el în serie, în conformitate cu caracterul său electrochimic, deși nu este metal și nu pot exista ioni H^+ în stare liberă.

Poziția ocupată de un metal în seria activității electrochimice permite să se prevadă modul în care se va comporta acesta în diferite reacții chimice.

Pentru ca un metal să-și manifeste caracterul său electropozitiv (oxidîndu-se), trebuie să reacționeze cu o specie chimică (element, sau compus) capabilă să accepte electronii cedați (reducîndu-se). Reacția de oxido-reducere va decurge cu atît mai ușor, cu cît metalul (reducător) are un caracter mai electropozitiv, iar reactantul (oxidant) are un caracter mai electronegativ.

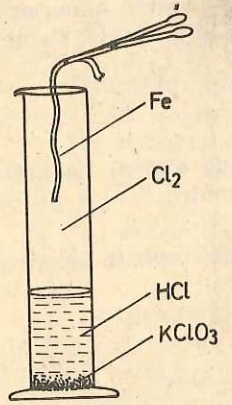


Fig. 7.7. Instalație pentru prepararea clorului în laborator.

1. Reacția cu nemetalele

Activitate demonstrativă

— Într-un vas se prepară clor din clorat de potasiu și HCl (fig. 7.7). Se introduce în atmosfera de clor o sîrmă de fier înroșită în flacără. Se observă formarea clorurii de fier.

— Se arde o panglică de magneziu în flacără. Se observă formarea unui praf alb de oxid de magneziu.

— Într-o eprubetă se încălzește un amestec alcătuit din 7 g pilitură de fier și 4 g de sulf. Se observă formarea sulfurii de fier de culoare neagră.

Metalele reacționează cu nemetalele: mai ușor cu halogenii, oxigenul și sulful, dar și cu azotul, fosforul și carbonul, conducînd la compușii corespunzători.

De exemplu, în experiențele efectuate au avut loc următoarele reacții:

$$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{} 2FeCl_3 \quad (2\times 3e^-)$$
clorură de fier (III)

$$Fe + S \rightarrow FeS \quad (2e^-)$$
sulfură de fier (II)

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO \quad (2\times 2e^-)$$
oxid de magneziu

Metalele cele mai electropozitive pot ceda electronii lor de valență chiar și hidrogenului, cînd se formează *hidruri*.

Compușii pe care un metal îi poate forma cu nemetalele sînt înscriși în următoarea schemă:

Metal	Produs
+ halogen →	halogenură
+ oxigen →	oxid
+ sulf →	sulfură
+ azot →	azotură
+ fosfor →	fosfură
+ carbon →	carbură
+ hidrogen →	hidrură

2. Reacția cu acizii

Activitate independentă

1. Într-o eprubetă cu 2—3 cm^3 soluție de H_2SO_4 1*M* se introduc cîteva granule de zinc. Se observă degajarea bulelor de H_2. Hidrogenul se aprinde cu un chibrit la gura eprubetei, după un timp suficient pentru eliminarea aerului din eprubetă.

2. Într-o eprubetă se pun cîteva bucățele de cupru peste care se toarnă 2—3 cm^3 H_2SO_4. Se observă colorarea soluției în albastru datorită formării sulfatului de cupru și se degajă SO_2.

Comportarea metalelor față de acizi este determinată de poziția lor, în raport cu hidrogenul, în seria de activitate.

— Metalele situate înaintea hidrogenului îl înlocuiesc în acizi, reacția avînd loc cu degajare de H_2; de exemplu, în prima experiență, a avut loc reacția:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow \quad (2e^-)$$

Deci, în general:

[Metal situat înaintea hidrogenului] + acid → [sare] + $H_2\uparrow$ (electroni)

— Metalele situate după hidrogen, dar aproape de el, reacționează numai cu acizii cu caracter oxidant (HNO_3, H_2SO_4 conc.). În acest caz nu se degajă H_2, deoarece reacțiile de oxido-reducere au loc între metal și nemetalul din acid. De exemplu reacția din cea de-a doua experiență s-a produs în două etape:

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + SO_2\uparrow + H_2O \quad (2e^-)$$
$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$
$$\overline{Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O}$$

Adunînd cele două ecuații chimice se obține ecuația reacției globale:

Deci, în general:

[Metal situat după H_2] + acid cu caracter oxidant → [sare] + [oxid de nemetal cu N.O. < decît în acid] + H_2O (electroni)

— Metalele situate după hidrogen, spre capătul din dreapta seriei, nu reacționează deloc cu acizii (exemplu: Au, Pt).

3. **Reacția cu apa**

Unele dintre metalele așezate în seria de activitate înainte de hidrogen îl pot dezlocui din apă, provocînd degajarea sa ca H_2.

Reacția se produce în condiții diferite:

— metalele cele mai electropozitive (situate la capătul din stînga al seriei) reacționează cu apa la temperatură normală, sau la ușoară încălzire (vezi demonstrația experimentală de la pag. 18) De exemplu:

$$2Na + H_2O \xrightarrow{1 \times 2e^-} 2NaOH + H_2 \uparrow$$

— alte metale din stînga seriei necesită temperaturi ridicate pentru a reacționa cu apa și se transformă în oxizi. De exemplu:

$$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{t°C} \underset{\text{oxid feroferic}}{Fe_3O_4} + 4H_2 \uparrow \quad ((2+2\times3)e^-)$$

● Stabiliți coeficienții în reacția de mai sus, știind că Fe_3O_4 este un oxid mixt care se poate scrie $FeO \cdot Fe_2O_3$.

— metalele care formează oxizi greu solubili în apă nu reacționează c: ea, decît dacă li se curăță suprafața de oxidul care o acoperă și care împiedică desfășurarea reacției.

Metalele așezate în serie după hidrogen nu-l dezlocuiesc din apă, deoarece atomii lor cedează mai greu electroni, decît atomii de hidrogen.

4. **Reacția metalelor cu compuși ai altor metale**

Demonstrație experimentală

Într-o capsulă se pun oxid de mercur și bucățele de cupru, apoi se încălzește amestecul la flacăra unui bec de gaz. Se observă apariția picăturilor de mercur (experiența se execută sub nișă).

Reacția care a avut loc este:

$$Cu + \underset{\text{oxid de mercur (II)}}{HgO} \xrightarrow{t°C} \underset{\text{oxid de cupru (II)}}{CuO} + Hg \downarrow \quad (2e^-)$$

Activitate independentă. Într-un pahar cu soluție de sulfat de cupru se introduce un cui de fier (curățat cu HCl și spălat cu apă distilată). Se observă că pe cui se depune cupru metalic, iar soluția se decolorează.

Ecuația reacției care a avut loc este:

$$Fe + \underset{\text{sulfat de cupru (II)}}{CuSO_4} \rightarrow \underset{\text{sulfat de fier (II)}}{FeSO_4} + Cu \downarrow \quad (2e^-)$$

Orice metal poate reduce ionii tuturor metalelor situate după el în seria activităților electrochimice și poate fi la rîndul său redus din compuși de către metalele care îl precedă în serie.

Deci, în general:

$$Metal_1 \begin{cases} + \text{sare de } metal_2 \rightarrow \text{sare de } metal_1 + metal_2 \\ + \text{oxid de } metal_2 \rightarrow \text{oxid de } metal_1 + metal_2 \end{cases}$$

($metalul_1$ este situat înaintea $metalului_2$ în seria activității metalelor).

Reacții de acest tip sînt folosite, după cum s-a arătat la subcapitolul 7.2, pentru a obține metale din diferiți compuși ai lor, în cadrul unor procedee pirometalurgice sau hidrometalurgice.

În concluzie, metalele pot reacționa cu nemetale, cu apă, cu acizi și cu compuși ai altor metale mai puțin active, formîndu-se o mare varietate de substanțe.

Condițiile practice în care se produc reacțiile și proprietățile compușilor obținuți depind de pozițiile ocupate de fiecare metal în sistemul periodic și în seria activității electrochimice, care sînt impuse de structura electronică.

Din acest motiv, în continuare, se vor studia metalele grupate în patru categorii: *metale de tip s*, *metale de tip p*, *metale de tip d* și *metale de tip f*, în funcție de configurația electronică a substratului în care se plasează electronul distinctiv.

7.6. METALE DE TIP s

Metalele de tip *s* au electronul distinctiv situat într-un orbital de tip *ns* ($n = 2 \dots 7$ reprezintă numărul ultimului strat electronic). Ele se găsesc în sistemul periodic al elementelor în grupele I *A* și a II-a *A* (fig. 7.8).

Elementele din grupa I *A* se numesc *metale alcaline*. Această denumire este legată de numele de *alcalii*, dat de multă vreme hidroxizilor de sodiu și de potasiu și care provine de la cuvîntul arab al-kaljum = cenușă vegetală.

Elementele din grupa a II-a *A* se numesc *metale alcalino-pămîntoase*, deoarece sînt situate între elementele alcaline din grupa I *A* și elementele din grupa a III-a *A*, a căror veche denumire era de *pămînturi*.

Perioada	Grupa IA
1	
2	3 Li 6,94 Litiu
3	11 Na 22,98 Sodiu (natriu)
4	19 K 39,09 Potasiu (Kaliu)
5	37 Rb 85,46 Rubidiu
6	55 Cs 132,90 Cesiu
7	87 Fr (223) Franciu

Perioada	Grupa a II-a A
1	
2	4 Be 9,01 Beriliu
3	12 Mg 24,30 Magneziu
4	20 Ca 40,07 Calciu
5	38 Sr 87,62 Stronțiu
6	56 Ba 137,33 Bariu
7	88 Ra (226,02) Radiu

Fig. 7.8. Metale de tip s.

7.6.1. STARE NATURALĂ OBȚINERE

Metalele de tip *s* fiind foarte reactive nu se găsesc în natură în stare liberă, ci numai sub formă de compuși (vezi tabelul 7.1). Ele reprezintă, alături de siliciu, oxigen și aluminiu, componentele principale ale rocilor care alcătuiesc scoarța terestră, în timp ce în zonele de profunzime ale planetei nu apar deloc. Sodiul, potasiul, calciul și magneziul ocupă locurile 4—7 între elemente din punct de vedere al abundenței. Celelalte metale de tip *s* se găsesc în cantități mai mici. Rubidiul, cesiul și radiul sînt radioactive, cu o viață foarte scurtă.

Metalele de tip *s* se obțin prin electroliza halogenurilor lor anhidre în stare topită (vezi subcapitolul 7.2). Dacă electroliza se face în soluție, nu în topitură, și se folosește catod de mercur, se obține amalgamul metalului.

7.6.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Grupele I *A* și a II-a *A* sînt cele mai omogene din punct de vedere al proprietăților prezentate de metalele care le alcătuiesc.

Metalele de tip *s* prezintă următoarele proprietăți fizice:

— sînt metalele cele mai puțin dure (vezi fig. 7.5): Na, K, Ca se taie cu cuțitul;

— au luciu metalic numai în tăietură proaspătă, sau dacă li se curăță suprafața;

— sînt bune conducătoare de căldură și de electricitate;

— au raze atomice și ionice mari: atomii metalelor alcaline sînt cei mai voluminoși în cadrul fiecărei perioade, urmați de cei ai metalelor alcalino-pămîntoase;

— valorile mari ale volumelor atomice fac ca densitatea acestor metale să fie mică (vezi fig. 7.3);

— punctele de topire și de fierbere sînt scăzute comparativ cu alte metale (vezi fig. 7.4)

7.6.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Metalele de tip *s* pot ceda ușor electronii de valență, transformîndu-se în ioni pozitivi cu sarcină egală cu numărul grupei din care fac parte.

Ionii metalelor de tip *s* au configurația electronică a gazului rar care precede metalul respectiv în tabelul periodic.

● Scrieți configurația electronică a ionilor K^+ și Mg^{2+} și indicați gazele rare cu aceeași configurație.

Metalele de tip *s* sînt cele mai electropozitive elemente. Ele se situează între primele în partea stîngă a seriei activității electrochimice. Din acest motiv metalele de tip *s* sînt reducători puternici: ele cedează electronii din stratul *ns* atomilor tuturor nemetalelor, hidrogenului din apă și acizi (pe care îl dezlocuiesc, degajîndu-se ca H_2), sau ionilor altor metale (pe care îi oxidează la metal și le iau locul în compuși).

Ionilor metalelor de tip *s* nu le este caracteristică tendința de a forma ioni complecși.

1) Reacția cu nemetalele

Demonstrație experimentală. În trei cilindri se prepară clor din clorat de potasiu și acid clorhidric (ca în fig. 7.9). În atmosfera de Cl_2 din primul cilindru se introduce Na, în al 2-lea K, iar în al 3-lea Mg. Se repetă experiența cu Mg încălzit în flacăra unui bec de gaz. Notați în caiet observațiile făcute și trageți concluziile.

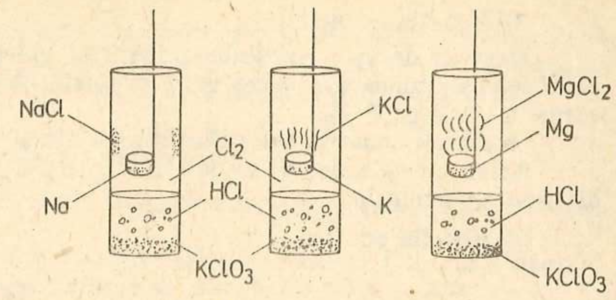


Fig. 7.9. Arderea sodiului și potasiului în clor.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc în cele trei experiențe.

a) Toate *metalele de tip s* se combină cu toți *halogenii*, formîndu-se *halogenurile* corespunzătoare. Reacția decurge diferit, în funcție de reactivitatea metalului și a halogenului: cu metalele alcaline are loc la temperatură obișnuită, în timp ce în cazul metalelor alcalino-pămîntoase este necesară o ușoară încălzire. Reacția se produce mai energic cu fluorul decît cu clorul și bromul, iar cu iodul are loc în condiții blînde.

b) Toate *metalele de tip s* se combină cu *oxigenul* formînd, în funcție de natura metalului și de condițiile de lucru, compuși diferiți ca: *oxizi*, *peroxizi* ș.a.

— Metalele alcaline se combină ușor cu oxigenul din aerul uscat dînd *oxizi*. Din acest motiv ele se păstrează sub strat protector de petrol. Metalele alcalino-pămîntoase se oxidează mai greu decît cele alcaline; ele formează oxizi prin ardere în aer:

$$2Mg + O_2 \rightarrow \underset{\text{oxid de magneziu}}{2MgO}$$

— Sodiul se aprinde în aer, sau în oxigen la o ușoară încălzire, transformîndu-se în peroxid de sodiu Na_2O_2, conform reacției:

$$2Na + O_2 \rightarrow \underset{\text{peroxid de sodiu}}{Na_2O_2}$$

Se cunosc peroxizii tuturor metalelor de tip *s*, cu excepția beriliului.

c) Metalele de tip s reacționează ușor cu *sulful* formînd *sulfuri*.

Exemple:

$$2Na + S \rightarrow \underset{\text{sulfură de sodiu}}{Na_2S} \qquad Ca + S \rightarrow \underset{\text{sulfură de calciu}}{CaS}$$

d) Metalele de tip s reacționează cu toate *elementele din grupa a V-a A* formînd compuși în care acestea prezintă starea de oxidare −3; de exemplu: Li_3N, azotura de litiu; Ca_3N_2, azotura de calciu; Ca_3P_2, fosfura de calciu.

e) În urma reacției unor metale de tip *s* cu *carbonul* rezultă *carburi metalice*.

f) Metalele de tip *s* sînt atît de electropozitive, încît pot ceda electronii lor de valență chiar și *hidrogenului*, obținîndu-se compuși ionici care se numesc *hidruri*. De exemplu:

$$2Li + H_2 \rightarrow \underset{\text{hidrură de litiu}}{2LiH} \qquad Ca + H_2 \rightarrow \underset{\text{hidrură de calciu}}{CaH_2}$$

2) Reacția cu acizii

Metalele de tip *s*, situîndu-se înaintea hidrogenului în seria activității electrochimice, reacționează energic cu toți acizii, chiar în soluții diluate: se formează săruri și se degajă H_2.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre Mg și HCl, H_2SO_4, HNO_3.

Acizii cu caracter oxidant (HNO_3, H_2SO_4 conc.) reacționează cu metalele alcaline cu explozie.

3) Reacția cu apa.

Demonstrație experimentală. Se repetă experiențele descrise la paginile 19 și 20, în care se folosesc K, Na, Mg și apă.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc în experiențele efectuate.

Toate metalele alcaline, Ca, Sr și Ba reacționează cu apa la rece, în timp ce magneziul descompune apa la cald, iar beriliul deloc. De asemenea, reacția apei cu potasiul are loc mai violent decît cu sodiul. Această comportare este încă o dovadă a creșterii caracterului electropozitiv o dată cu avansarea în grupă (creșterea numărului atomic).

În toate cazurile se degajă hidrogen și se formează hidroxidul metalului.

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow + \text{energie termică}$$

$$Mg + 2HOH \xrightarrow{t^\circ C} Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$$

4) Reacția cu compușii altor metale

Metalele de tip *s*, fiind așezate primele în partea stîngă a seriei de activitate a metalelor, pot ceda cu ușurință electronii lor de valență ionilor tuturor celorlalte metale.

Pe această proprietate se bazează folosirea în practică a unora dintre metalele de tip *s* (îndeosebi Ca) pentru obținerea industrială de metale pure, în cadrul unor procedee hidrometalurgice sau pirometalurgice. De exemplu, uraniul pur se obține industrial prin reducerea fluorurii de uraniu cu calciu.

7.6.4. COMPUȘI AI METALELOR DE TIP s

7.6.4.1. OXIZI

Activitate independentă. Într-o eprubetă cu apă, se introduce oxid de calciu. Ce observați? Turnați în eprubetă cîteva picături de fenolftaleină. Cum explicați colorarea soluției în roșu?

Oxizii metalelor de tip *s* sînt substanțe ionice, cristaline, de culoare albă. Cu excepția oxidului de beriliu BeO, toți au **caracter bazic:**

— *reacționează cu apa* formînd hidroxizii corespunzători:

$$\underset{\substack{\text{oxid}\\\text{de calciu}\\\text{(var nestins)}}}{CaO} + HOH \rightarrow \underset{\substack{\text{hidroxid}\\\text{de calciu}\\\text{(var stins)}}}{Ca(OH)_2}$$

— *reacționează cu acizii* formînd săruri și apă:

$$\underset{\substack{\text{oxid}\\\text{de calciu}}}{CaO} + 2HCl \rightarrow \underset{\substack{\text{clorură de}\\\text{calciu}}}{CaCl_2} + H_2O$$

Oxidul de calciu (var nestins) este o materie primă de bază în construcții.

Oxidul de magneziu, datorită punctului său de topire ridicat, se folosește la fabricarea cărămizilor refractare, pentru căptușirea cuptoarelor industriale.

7.6.4.2. PEROXIZI

Peroxizii pot fi considerați săruri ale acidului, foarte slab, peroxid de hidrogen H_2O_2 (apă oxigenată).

Peroxizii sînt compuși ionici care conțin cationul metalic și anionul peroxid cu structura: $^-:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^-$, sau $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$.

Demonstrație experimentală. Se încălzește o bucățică de sodiu la flacăra unui bec de gaz. Sodiul se aprinde imediat și arde transformîndu-se într-un praf alb, care se adună într-un pahar cu puțină apă. Se introduce în lichid o bucățică de pînză colorată, cîteva fire de lînă, cîteva fire de păr. Se observă decolorarea acestora.

Peroxizii metalelor alcaline se obțin prin arderea metalului în aer.

Peroxizii sînt oxidanți foarte puternici deoarece în reacție cu apa se formează apă oxigenată:

$$\underset{\substack{\text{peroxid}\\\text{de sodiu}}}{Na_2O_2} + 2HOH \rightarrow \underset{\substack{\text{hidroxid}\\\text{de sodiu}}}{2NaOH} + \underset{\substack{\text{apă}\\\text{oxigenată}}}{H_2O_2}$$

Peroxidul de sodiu Na_2O_2 este folosit ca decolorant al fibrelor, lemnului, părului etc.

Prin acțiunea sa oxidantă asupra dioxidului de carbon se eliberează oxigen:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{carbonat}\\\text{de sodiu}}}{2Na_2CO_3} + O_2\uparrow$$

Această reacție stă la baza folosirii peroxidului de sodiu în aparate care permit respirația scafandrilor și a pompierilor, precum și pentru reîmprospătarea aerului în nave spațiale și submarine.

7.6.4.3. HIDROXIZI

Hidroxizii metalelor de tip *s* se pot obține prin: reacția dintre metal și apă (vezi experiențele și reacția de la pag. 19 și 20), reacția dintre oxidul de metal și apă (vezi experiența și reacțiile de la pag. 114), electroliza halogenurilor metalelor aflate în soluție apoasă.

Activitate independentă. În două eprubete turnați 2—3 cm³ de soluție de azotat de calciu și respectiv clorură de bariu. Adăugați în fiecare eprubetă cîteva picături de soluție de NaOH. Ce observați? Ce se întîmplă cînd în eprubete turnați apoi soluție de HCl?

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase și hidroxidul de litiu, care sînt mai greu solubili în apă, se obțin și prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra sărurilor lor solubile. Exemple:

$$\underset{\substack{\text{azotat}\\\text{de calciu}}}{Ca(NO_3)_2} + \underset{\substack{\text{hidroxid}\\\text{de sodiu}}}{2NaOH} \rightarrow \underset{\substack{\text{hidroxid}\\\text{de calciu}}}{Ca(OH)_2}\downarrow + \underset{\substack{\text{azotat}\\\text{de sodiu}}}{2NaNO_3}$$

$$\underset{\text{clorură de bariu}}{BaCl_2} + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{hidroxid de bariu}}{Ba(OH)_2} \downarrow + \underset{\text{clorură de sodiu}}{2NaCl}$$

Activitate independentă. Puneți pe o sticlă de ceas o granulă de hidroxid de sodiu și una de hidroxid de potasiu, fără să le atingeți cu mîna. Observați-le în timp.

Hidroxizii metalelor de tip *s* sînt substanțe solide de culoare albă. Cei alcalini sînt ușor solubili în apă (excepție LiOH) și foarte higroscopici (absorb apa din atmosferă și se dizolvă în ea), în timp ce hidroxizii metalelor din grupa a II-a *A* sînt mai greu solubili în apă.

Hidroxizii metalelor de tip *s* au *caracter bazic:*

— hidroxizii metalelor alcaline sînt bazele cele mai puternice; se numesc și *baze caustice*, din cauza acțiunii corosive pe care o au asupra pielii (exemple: NaOH soda caustică, KOH potasa caustică);

— caracterul bazic crește în ordinea:

$$\overrightarrow{LiOH,\ NaOH,\ KOH}$$

$$\overrightarrow{Be(OH)_2,\ Mg(OH)_2,\ Ca(OH)_2,\ Sr(OH)_2,\ Ba(OH)_2}$$

— hidroxizii reacționează cu acizii formînd săruri și apă:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 \downarrow + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

— hidroxizii reacționează cu oxizi ai nemetalelor (anhidride acide) formînd, de asemenea, săruri și apă:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

Hidroxizii metalelor alcaline trebuie păstrați în vase închise, pentru a fi feriți de contactul cu vaporii de apă și cu dioxidul de carbon din aer.

Baza cea mai slabă din serie este hidroxidul de beriliu $Be(OH)_2$, care are un *caracter amfoter:* reacționează ***atît cu acizii, cît și cu bazele.***

Hidroxizii de sodiu și *de potasiu* au numeroase întrebuințări atît în industrie, cît și în gospodărie (fig. 7.10).

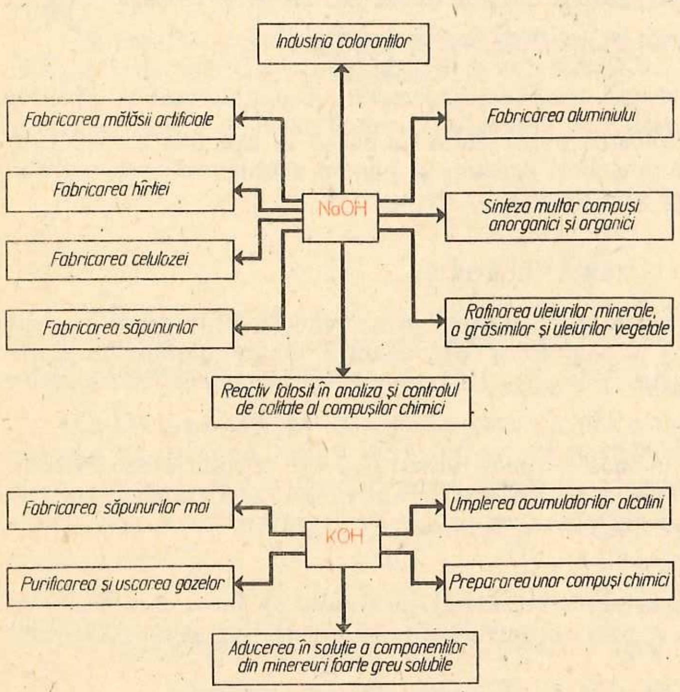


Fig. 7.10. Întrebuințări ale hidroxizilor alcalini

Hidroxidul de calciu (var stins) se întrebuințează la fabricarea mortarului folosit în construcții, deoarece este moale și ușor de manipulat, dar în contact cu CO_2 din aer se întărește (formează $CaCO_3$, carbonat de calciu) și face priză.

Soluția aflată în contact cu $Ca(OH)_2$, numită *apă de var* (sau cu $Ba(OH)_2$, *apa de barită*) este folosită pentru detectarea dioxidului de carbon din gaze.

7.6.4.4. SĂRURI

Halogenuri

Demonstrație experimentală. Pe patru sticle de ceas se pun cantități mici din următoarele halogenuri: NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$. Se observă modificarea aspectului lor în timp.

Halogenurile metalelor de tip *s* sînt substanțe cristaline, ionice, ușor solubile în apă (excepție face beriliul, care formează halogenuri covalente).

Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase și cele de litiu absorb apa din mediul înconjurător formînd *hidrați*, sau chiar soluții. Ele sînt *higroscopice*. Pe această proprietate se bazează folosirea clorurii de calciu pentru uscarea aerului sau a gazelor aflate în recipiente închise, precum și pentru uscarea unor lichide care conțin urme de apă. Substanțele, sau ustensilele de laborator pot fi menținute într-o atmosferă lipsită de vapori de apă, prin păstrare în vase speciale numite *exicatoare*, care conțin clorură de calciu (fig. 7.11).

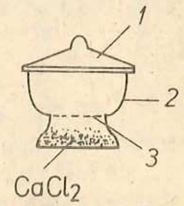


Fig. 7.11. Exicator.
1 — capac; 2 — corp; 3 — placă de porțelan cu orificii.

Clorura de sodiu se întrebuințează în alimentația oamenilor și animalelor și constituie materia primă pentru fabricarea clorului, a hidroxidului de sodiu, a acidului clorhidric și a diverselor săruri de sodiu (produse clorosodice). În țara noastră se fabrică produse clorosodice la Combinatele chimice de la Govora, Borzești, Ocna Mureșului, Turda.

Sulfuri

Sulfura de sodiu este folosită la obținerea coloranților cu sulf și în tăbăcărie. Soluția apoasă de sulfură de sodiu servește la prepararea sulfurilor greu solubile ale unor metale, după cum se va vedea la subcapitolul 7.8.4.3 (pag. 135).

Sulfurile de calciu, de stronțiu și *de bariu* au proprietatea de *fosforescență:* după ce au fost supuse acțiunii luminii (expunere la soare sau la lumina electrică) încep să lumineze ele însele, un anumit timp, la întuneric. Prin amestecare cu o sulfură de metal de tip *d* (colorată), proprietatea se păstrează și, în plus, lumina emisă este colorată. Astfel de amestecuri de sulfuri se folosesc pentru prepararea vopselelor luminoase, care servesc la colorarea diferitelor semnalizatoare, a cifrelor și a acelor indicatoare ale unor ceasuri etc.

Se cunosc și compuși care conțin mai mult sulf decît corespunzător electrovalenței metalului. Aceștia se numesc *polisulfuri* (de exemplu, disulfura de sodiu Na_2S_2).

Carbonați

Carbonații metalelor de tip *s* sînt compuși solizi, ionici, de culoare albă. Se cunosc două tipuri de carbonați: *carbonați acizi* (de exemplu: carbonatul acid de sodiu $NaHCO_3$, carbonatul acid de calciu $Ca(HCO_3)_2$) și *carbonați neutri* (de exemplu: carbonatul de sodiu Na_2CO_3, carbonatul de calciu $CaCO_3$).

Carbonații acizi și neutri ai metalelor alcaline și carbonații acizi ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt solubili în apă.

Carbonații neutri de magneziu, de calciu, de stronțiu și de bariu sînt greu solubili în apă. Ei fac parte dintre cei mai răspîndiți și importanți compuși naturali ai acestor elemente.

Carbonații neutri ai metalelor din grupa a II-a *A* se descompun termic în oxid de metal și CO_2. Pe această proprietate se bazează fabricarea varului nestins (CaO) din piatra de var ($CaCO_3$):

$$CaCO_3 \xrightarrow{t°C} CaO + CO_2\uparrow$$

Carbonatul acid de sodiu (cunoscut și sub denumirea de bicarbonat de sodiu) este mai puțin solubil în apă decît carbonatul de sodiu și se folosește în medicină pentru reducerea acidității stomacale.

Carbonatul de calciu se găsește în natură ca piatră de var, marmură, cretă și constituie o materie primă de bază în construcții, ca material pentru lucrări de sculptură, în industria metalurgică și în industria chimică.

Sulfați

Sulfații metalelor alcaline sînt solubili, iar cei ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt greu solubili în apă. Există *sulfați acizi* și *sulfați neutri.*

Sulfatul de magneziu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ este folosit în industria textilă și a hîrtiei, precum și în medicină ca purgativ (sare amară).

Sulfatul de calciu se găsește în natură în stare anhidră ca *anhidrit* $CaSO_4$, sau hidratat sub formă de *gips* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. O varietate de gips foarte pură este *alabastrul*. Gipsul încălzit la 125°C pierde o parte din apa de cristalizare și trece în *ipsos*.

$$\underset{\text{gips}}{2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)} \xrightarrow{125°C} \underset{\text{ipsos}}{2\left(CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\ H_2O\right)} + 3H_2O$$

Ipsosul are numeroase întrebuințări:

— amestecat cu apă formează o pastă ușor de manipulat, cu care se pot umple golurile din zidărie sau diferite matrițe. După scurt timp el se întărește. Pe această proprietate se bazează folosirea ipsosului în construcții și pentru confecționarea mulajelor;

— amestecat cu ulei servește la chituirea geamurilor;

— pasta obținută prin amestecarea ipsosului cu ulei și substanțe minerale se numește *stuc* și se poate turna în diferite forme. După întărire se obțin ornamentații care imită marmura.

Sulfatul de calciu anhidru încălzit peste 1 000°C se descompune conform reacției:

$$CaSO_4 \xrightarrow{1\,000°C} CaO + SO_3\uparrow$$

Trioxidul de sulf este folosit la fabricarea acidului sulfuric, iar oxidul de calciu la fabricarea cimentului.

Sulfatul de bariu $BaSO_4$ este o sare de culoare albă, foarte greu solubilă în apă, chiar în mediu acid. Se folosește în medicină pentru a face vizibil stomacul la examenele radiologice.

Reacția în urma căreia precipită $BaSO_4$ este folosită pentru a pune în evidență prezența ionilor SO_4^{2-} în soluție:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

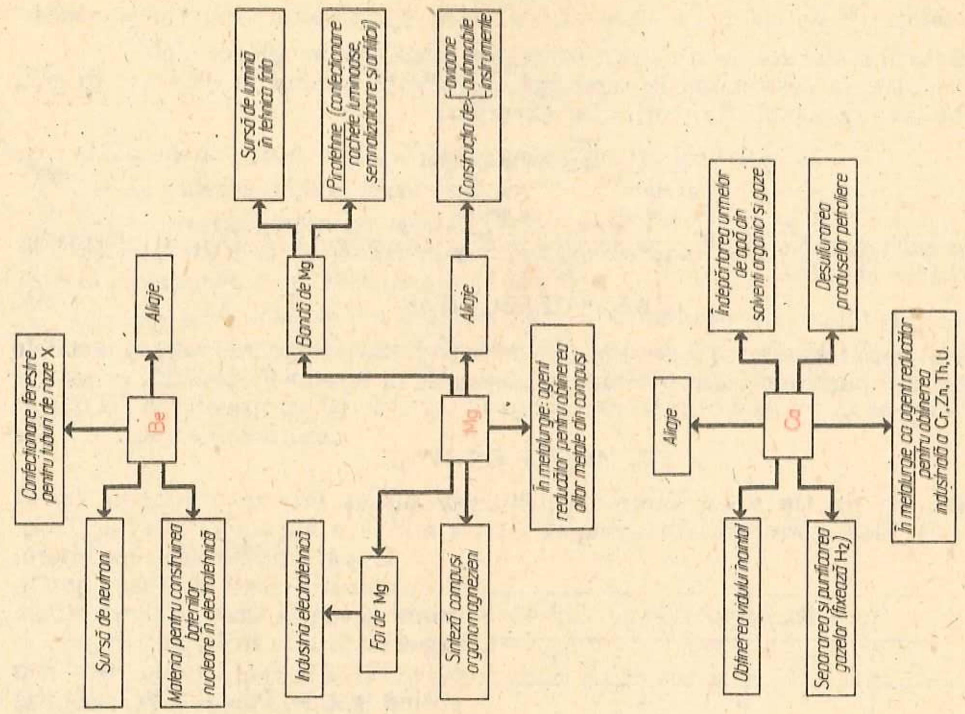


Fig. 7.13. Întrebuințări ale unor metale din grupa a II-a A.

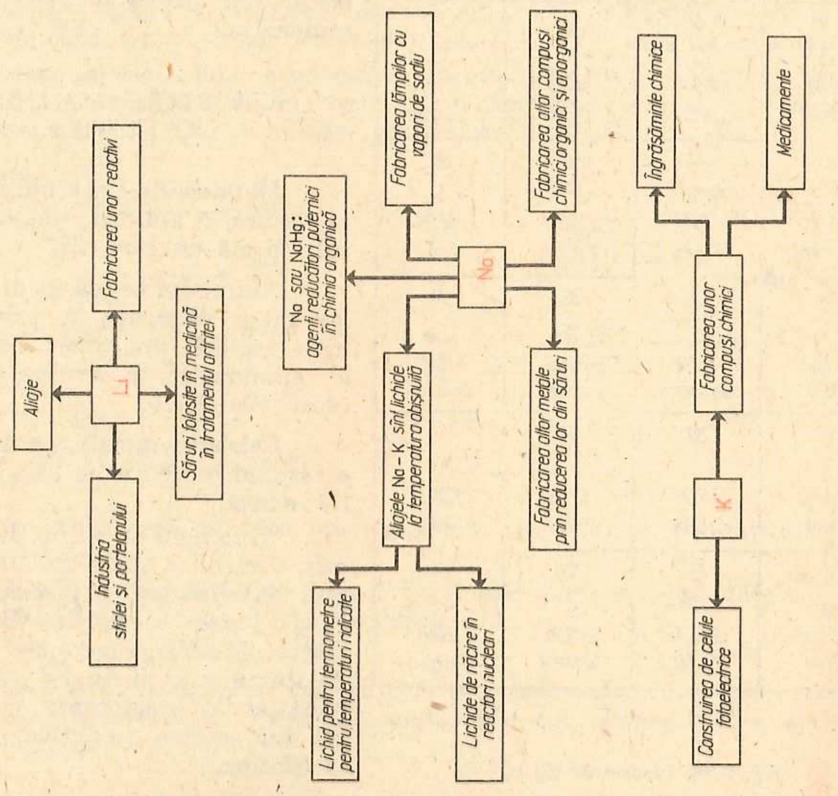


Fig. 7.12. Întrebuințări ale unor metale din grupa I A.

Azotați

Azotații metalelor de tip *s* sînt substanțe cristaline de culoare albă.

Deoarece se descompun la temperatură ridicată punînd în libertate oxigen, ei se folosesc ca agenți oxidanți. De exemplu:

$$\underset{\text{azotat de sodiu}}{2\,NaNO_3} \xrightarrow{t°C} \underset{\text{azotit de sodiu}}{2NaNO_2} + O_2\uparrow$$

Azotații de sodiu $NaNO_3$, *de potasiu* KNO_3 și *de calciu* $Ca(NO_3)_2$ se folosesc ca îngrășăminte chimice.

7.6.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Cîteva dintre numeroasele domenii de activitate în care se folosesc metalele de tip *s* și compuși ai lor, sînt prezentate schematic în figurile 7.12—7.13.

7.7. METALE DE TIP *p*

Metalele de tip *p* au electronul distinctiv plasat într-un orbital *np* ($n = 2,3,...7$). Ele se găsesc situate în grupele a III-a, a IV-a, a V-a și a VI-a *A* (fig. 7.14).

Perioada	Grupe principale (A) III	IV	V	VI
1				
2	5 B 10.81 Bor	6 C 12.01 Carbon	7 N 14.00 Azot	8 O 15.99 Oxigen
3	13 Al 26.98 Aluminiu	14 Si 28.08 Siliciu	15 P 30.97 Fosfor	16 S 32.06 Sulf
4	31 Ga 69.72 Galiu	32 Ge 72.59 Germaniu	33 As 74.92 Arsen	34 Se 78.96 Seleniu
5	49 In 114.82 Indiu	50 Sn 118.71 Staniu	51 Sb 121.75 Stibiu	52 Te 127.60 Telur
6	81 Tl 204.38 Taliu	82 Pb 207.20 Plumb	83 Bi 208.98 Bismut	84 Po (209) Poloniu

Fig. 7.14. Metale de tip *p*.

După cum se știe, caracterul electropozitiv crește de sus în jos în grupe și de la dreapta spre stînga în perioade, așa încît grupele principale III *A*—V *A* conțin tot mai puține metale. Poloniul Po, singurul metal din grupa a VI-a *A*, este radioactiv.

7.7.1. STARE NATURALĂ. OBȚINERE

Metalele de tip *p* nu se găsesc în natură în stare liberă, ci numai sub formă de *compuși*.

Aluminiul ocupă locul al treilea între elemente și primul loc între metale, din punct de vedere al abundenței în scoarța terestră (vezi tabelul 7.1).

Celelalte metale de tip *p* au o răspîndire fie medie (Sn, Pb, Ga), fie redusă.

Aluminiul se obține industrial prin electroliza oxidului de aluminiu pur. Materiile prime principale sînt *bauxitele*, care conțin 49—63 % Al_2O_3, alături de diferiți compuși pe bază de aluminiu și siliciu. La noi în țară, bauxitele se prelucrează la Oradea, iar din acestea se obține aluminiul la Slatina.

Celelalte metale se obțin prin electroliza soluțiilor apoase de săruri, sau prin reducerea oxizilor, folosindu-se procedee discutate în subcapitolul 7.2.

7.7.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Metalele de tip *p* prezintă următoarele proprietăți fizice:

— au culoare albă și luciu metalic:

— conductibilitatea lor electrică și termică variază între limite largi: aluminiul este foarte bun conducător de electricitate și căldură, în timp ce plumbul este rău conducător de electricitate și de căldură;

— sînt maleabile, se pot prelucra ușor, obținîndu-se fire, conducte, vase etc.;

— au temperaturi de topire relativ scăzute (vezi fig. 7.4); galiul avînd punctul de topire extrem de scăzut (30°C), iar temperatura de fierbere foarte ridicată (2 070°C), este folosit ca lichid în termometre, care sînt întrebuințate în acest domeniu larg de temperatură.

7.7.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

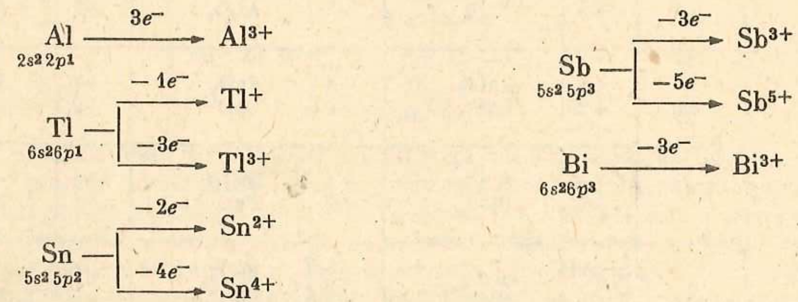
Stări de oxidare

Metalele de tip *p*, pot ceda atît electronii din orbitalii *p*, cît și pe cei din orbitalul *s*, ai ultimului strat, deoarece diferența dintre energiile lor este foarte mică.

În general, metalele de tip *p* pot prezenta în compuși două stări de oxidare, sau numere de oxidare (N.O.):

— dacă cedează toți electronii din ultimul strat, trec în ioni cu sarcină pozitivă egală cu numărul grupei (prezintă stare de oxidare, sau N.O. egal cu numărul grupei);

— dacă cedează numai electronii din orbitalii *p* ai ultimului strat, vor forma ioni cu sarcina mai mică și anume, egală cu numărul grupei minus 2 (prezintă stare de oxidare, sau N.O. egal cu numărul grupei, minus 2). De exemplu:



În general, numărul de oxidare mai mic este caracteristic ultimelor metale din fiecare grupă:

a) Pentru metalele din grupa a III-a *A* este caracteristică starea de oxidare +3, dar taliul prezintă numărul de oxidare +1.

b) În grupa a IV-a *A*:

— staniul dă compuși în care se află în ambele stări de oxidare, dar cei cu număr de oxidare +4 sînt mai stabili (compușii în care Sn are N.O. +2 au caracter reducător);

— pentru plumb este caracteristică starea de oxidare +2, iar compuşii în care prezintă stare de oxidare +4 sînt mai puţin stabili (au caracter oxidant).

c) În grupa a V-a *A*:

— stibiul formează compuşi în ambele stări de oxidare +5 şi +3;

— bismutului îi este caracteristică starea de oxidare +3; compuşii în care N.O. +5 sînt puţini şi instabili.

Reacţii chimice

Metalele de tip *p* pot reacţiona cu nemetalele, cu acizii, cu apa şi cu compuşi ai altor metale, mai puţin active decît ele; unele reacţionează şi cu baze.

1) Reacţii cu nemetalele

Metalele de tip *p* au caracter electropozitiv mai slab decît cele de tip *s*, deoarece energia necesară pentru cedarea electronilor lor de valenţă este mai mare decît în cazul metalelor de tip *s*. Din acest motiv, ele se combină numai cu elementele cele mai electronegative şi anume cu halogenii, oxigenul şi sulful. Aluminiul, cel mai activ metal din grup, se combină şi cu azotul şi carbonul la temperaturi foarte înalte.

Prin reacţii de combinare, se formează compuşii cei mai stabili şi anume cei în care metalul se află în starea de oxidare caracteristică.

Această comportare este exemplificată pentru metalele reprezentative din fiecare din grupele a III-a *A* — a V-a *A* în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2

Principalii compuşi formaţi de metalele de tip *p* cu nemetale

Grupa principală	Metal		Nemetal				
			Cl_2	O_2		S	
	Simbol	N.O.	Formulă compus	N.O.	Formulă compus	N.O.	Formulă compus
III	Al	+3	$AlCl_3$	+3	Al_2O_3	+3	Al_2S_3
IV	Sn	+4 +2	$SnCl_4$ $SnCl_2$	+4 +2	SnO_2 (SnO)	+4 +2	SnS_2 —
IV	Pb	+4 +2	$PbCl_4$ $PbCl_2$	+4 +2	(PbO_2) PbO	+4 +2	— PbS
V	Sb	+5 +3	$SbCl_5$ $SbCl_3$	+5 +3	Sb_2O_5 Sb_2O_3	+5 +3	Sb_2S_5 Sb_2S_3
V	Bi	+5 +3	$(BiCl_5)$ $BiCl_3$	+5 +3	— Bi_2O_3	+5 +3	— Bi_2S_3

a) Metalele din *grupa a III-a A* formează prin reacţii cu nemetalele compuşi în care au număr de oxidare +3. Taliul, ultimul element din grupă formează şi compuşi în care este monovalent. Exemple: $AlCl_3$ clorura de aluminiu, Al_2O_3 trioxid de aluminiu, Al_2S_3 sulfura de aluminiu, Tl_2O oxidul de taliu.

b) Metalele din *grupa a IV-a A* formează cu clorul compuşi în care se află în ambele stări de oxidare. Din combinarea cu oxigenul şi cu sulful, rezultă compuşii cei mai stabili, corespunzători stării de oxidare caracteristice: +4 pentru Sn şi +2 pentru Pb şi anume: SnO_2, SnS_2, PbO şi PbS.

● Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de combinare a staniului şi a plumbului cu elementele Cl_2, O_2 şi S.

Se cunosc şi oxidul de staniu (II) SnO care are caracter reducător şi oxidul de plumb (IV) PbO_2 care este un oxidant puternic, dar aceştia nu pot fi obţinuţi prin reacţii de combinare între elemente, ci numai prin metode indirecte.

c) Metalele din *grupa a V-a A*:

— stibiul formează compuşi corespunzători ambelor stări de oxidare +5 şi +3;

— bismutul formează prin combinare cu nemetalele numai compuşi în starea de oxidare +3.

● Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice dintre Bi şi Cl_2, O_2, S.

2) Reacţii cu acizi

Activitate independentă. În 6 eprubete numerotate de la 1 la 6 se pun mici cantităţi de metale în următoarea ordine: în eprubetele 1 şi 2: Al, în 3 şi 4: Sn, în 5 şi 6: Pb. În eprubetele 1, 3 şi 5 adăugaţi cîte 3 cm^3 soluţie de HCl 2*M*. Ce observaţi? În eprubetele 2, 4 şi 6 adăugaţi cîte 3 cm^3 soluţie de HNO_3 2*M*. Ce diferenţe constataţi faţă de reacţiile care au avut loc în eprubetele 1, 3, 5?

Reacţiile metalelor de tip *p* cu acizii decurg în mod diferit, în funcţie de poziţia metalului în seria de activitate electrochimică şi de natura acidului.

a) Reacţii cu acizii care nu au caracter oxidant

— Toate metalele din grupa a III-a *A* şi staniul reacţionează cu degajare de H_2 şi formare de săruri (în care numerele de oxidare sînt +3 pentru metalele din grupa a III-a şi +2 pentru Sn).

Exemple:

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{sulfat de aluminiu}}{Al_2(SO_4)_3} + 3H_2\uparrow$$

$$Sn + 2HCl \rightarrow \underset{\text{clorură de staniu (II)}}{SnCl_2} + H_2\uparrow$$

Deşi plumbul este situat înaintea hidrogenului în seria activităţilor electrochimice, în general acizii diluaţi nu au acţiune asupra lui. Această comportare se datorează acoperirii suprafeţei metalului cu o peliculă formată din sărurile de plumb ale acizilor respectivi, insolubile, care împiedică continuarea reacţiei.

De exemplu, în contact cu H_2SO_4 de concentraţie 78% plumbul nu este atacat de acid deoarece pe suprafaţa metalului se formează un strat subţire de sulfat de plumb $PbSO_4$ care este insolubil în acid *(pasivarea plumbului)*. Pe această proprietate se bazează folosirea plumbului în industria acidului sulfuric şi în acumulatoarele electrice.

— Metalele din grupa a V-a *A*: Sb şi Bi, fiind situate după hidrogen în seria de activitate, nu-l pot dezlocui din acizi.

b) Reacţii cu acizii cu caracter oxidant

În prezenţa acidului azotic:

— toate metalele trivalente se acoperă cu un strat protector de oxid care împiedică continuarea reacţiei: metalele sînt *pasivate*. Această comportare are drept

consecinţă practică folosirea vaselor din aluminiu pentru transportarea acidului azotic;

— Sn şi Pb reacţionează cu acidul azotic, dar nu se degajă H_2, ci oxid de azot (care se oxidează cu oxigenul din aer la NO_2 (vapori bruni):

$$3Pb + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

— în aer: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

3) Reacţia cu apa

Aluminiul este singurul metal din grupul celor de tip *p*, care este suficient de activ pentru a dezlocui hidrogenul din apă, la rece, dar numai dacă este curăţat de stratul de oxid care îl protejează. Pe acţiunea protectoare a stratului de oxid, care acoperă în mod obişnuit suprafaţa aluminiului, se bazează folosirea acestui metal la confecţionarea unor vase şi ustensile de bucătărie.

Plumbul nu reacţionează cu apa pură în absenţa aerului. În prezenţa oxigenului are loc o reacţie fără degajare de H_2, din care rezultă hidroxid de plumb. În contact cu apa potabilă, care conţine sulfaţi şi carbonaţi acizi de calciu şi de magneziu, plumbul se acoperă cu un strat protector de sulfat de plumb şi de carbonat de plumb care sînt greu solubili în apă. Pe această proprietate se bazează folosirea plumbului la confecţionarea ţevilor pentru instalaţiile de apă.

4) Reacţii cu bazele

Caracterul amfoter al celor mai multe dintre metalele de tip *p* este pus în evidenţă de proprietatea lor de a reacţiona cu bazele tari.

Activitate independentă. Într-o eprubetă turnaţi 3—5 cm³ de soluţie 4*M* de NaOH (sau KOH) şi introduceţi apoi cîteva bucăţele de aluminiu. Încălziţi puţin eprubeta. Ce observaţi?

Aluminiul reacţionează energic cu hidroxizii de sodiu şi de potasiu, cu degajare de H_2 şi formarea hidroxocomplexului aluminiului. Reacţia este posibilă, deoarece stratul protector de oxid de aluminiu de la suprafaţa metalului este atacat de hidroxizii alcalini care îl „dizolvă". Reacţia cuprinde apoi două etape:

— aluminiul pur reacţionează cu apa cu degajare de H_2 şi formarea hidroxidului de aluminiu:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow \quad (I)$$

— hidroxidul de aluminiu reacţionează cu hidroxidul de sodiu formîndu-se tetrahidroxoaluminatul de sodiu:

$$2Al(OH)_3\downarrow + 2NaOH \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] \quad (II)$$

Prin însumarea reacţiilor (I) şi (II) se obţine ecuaţia chimică a procesului global de reacţie a aluminiului cu NaOH:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow \underset{\text{tetrahidroxoaluminat de sodiu}}{2Na[Al(OH)_4]} + 3H_2\uparrow$$

Staniul, plumbul şi stibiul reacţionează, de asemenea, cu hidroxizii alcalini, conducînd la formarea hidroxocomplexului corespunzător şi degajare de H_2.

Această comportare a metalelor de tip *p* (cu excepţia Bi) în prezenţa bazelor tari le deosebeşte de majoritatea celorlalte metale şi este folosită la „dizolvarea" lor din aliaje sau metale pure.

5) Reacţii cu compuşii altor metale

Aluminiul, fiind situat în seria activităţii electrochimice imediat după metalele de tip *s*, este foarte activ.

Acţiunea reducătoare a aluminiului are aplicaţii practice importante, deoarece stă la baza *aluminotermiei*. După cum s-a arătat la subcapitolul 7.2, prin acest procedeu se pot obţine industrial metale în stare pură şi aliaje.

7.7.4. COMPUŞI AI METALELOR DE TIP *p*

7.7.4.1. OXIZI

Oxizii metalelor de tip *p* sînt substanţe solide şi, cu excepţia Tl_2O, sînt greu solubili în apă.

Sînt compuşi stabili, necesitînd încălzirea, sau chiar topirea pentru a reacţiona.

Oxidul de bismut Bi_2O_3 şi *oxidul de taliu* (I) Tl_2O au *caracter bazic*. Ceilalţi oxizi ai metalelor de tip *p* au *caracter amfoter*.

Oxidul de aluminiu Al_2O_3 se găseşte în natură sub formă cristalizată, incolor *(corindon)*, sau colorat cu diferiţi alţi oxizi metalici. Corindonul colorat în albastru se numeşte *safir*, cel colorat în roşu: *rubin*, iar cel negru: *şmirghel*. Toate aceste varietăţi sînt foarte dure şi se folosesc în practică pentru şlefuit metale, la fabricarea pietrelor de polizor şi a hîrtiei şmirghel, precum şi la confecţionarea pietrelor preţioase.

Oxidul de aluminiu hidratat $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ sub formă de *bauxită*, constituie materia primă pentru fabricarea aluminiului metalic. În ţara noastră se găseşte bauxită în Munţii Apuseni.

Oxidul de aluminiu (alumină) intră în compoziţia unor catalizatori.

Oxidul de staniu (IV) SnO_2 se găseşte în natură sub formă de *casiterit*, care reprezintă minereul cel mai important pentru obţinerea staniului.

Oxidul de plumb (II) PbO se prezintă în două modificaţii cristalizate: una roşie *(litargă)* şi una galbenă *(masicot)*, care trec una în alta la o anumită temperatură şi se folosesc ca pigment în ceramică.

Prin încălzirea în aer, oxidul de plumb (II) trece într-un oxid mixt Pb_3O_4 (se poate scrie şi sub forma: $PbO \cdot PbO_2$) care poartă numele de *miniu de plumb*.

Miniul de plumb Pb_3O_4 este de culoare roşie şi se foloseşte la acoperirea suprafeţelor metalice înainte de vopsirea acestora; intră în compoziţia chitului roşu şi a unor vopsele de culoare roşie.

Oxidul de plumb (IV) PbO_2 (dioxid de plumb) este un oxidant puternic deoarece plumbul tinde să treacă în starea de oxidare +2. Este folosit în diferite reacţii redox şi intră în compoziţia acumulatorilor cu plumb.

7.7.4.2. HIDROXIZI

Activitate independentă. Turnaţi în cîte o eprubetă cîte una din soluţiile 1*M* ale următoarelor săruri: $AlCl_3$, $SnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ şi $Bi(NO_3)_3$. Adăugaţi în fiecare eprubetă cîteva picături de soluţie de NaOH 1*M*. Ce sînt substanţele care precipită? Continuaţi adăugarea de NaOH în toate eprubetele şi agitaţi-le. Ce observaţi? Adăugaţi cu grijă în fiecare dintre eprubete soluţie de HCl 2*M*, cu excepţia celei ce conţine $Pb(NO_3)_2$, în care turnaţi HNO_3. Ce observaţi?

Dacă la soluţia unei sări solubile a unui metal de tip *p* se adaugă o bază tare (NaOH, sau KOH), precipită imediat *hidroxidul metalului*, de culoare albă:

$$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$$

● Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre NaOH și sărurile $SnCl_2$ și $Bi(NO_3)_3$.

Hidroxidul de bismut și hidroxidul de taliu (TlOH) sînt singurii care au *caracter bazic:* reacționează cu acizii formînd săruri și apă:

$$Bi(OH)_3 \downarrow + 3HCl \rightarrow BiCl_3 + 3H_2O$$

Toți ceilalți hidroxizi ai metalelor de tip *p* au *caracter amfoter*:
— reacționează cu acizii formînd săruri și apă:

$$Pb(OH)_2 \downarrow + 2HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre HCl și hidroxizii $Al(OH)_3$ și $Sn(OH)_2$.

— reacționează cu bazele tari dînd săruri în care metalul face parte dintr-un anion complex.

De exemplu, în cazul hidroxidului de aluminiu se formează tetrahidroxoaluminatul de sodiu:

$$Al(OH)_3 \downarrow + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$$

7.7.4.3. SĂRURI

Sărurile metalelor de tip *p* sînt substanțe solide, cele mai multe de culoare albă. Majoritatea sînt solubile în apă. Dintre cele greu solubile menționăm: sulfurile metalelor din grupele a IV-a *A* și a V-a *A*, halogenurile de plumb și sulfatul de plumb.

Halogenuri

Clorura de aluminiu $AlCl_3$ este o substanță cristalină de culoare albă, foarte higroscopică: fumegă puternic în aer deoarece din cauza umidității are loc reacția de hidroliză din care se degajă HCl:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3HCl \uparrow$$

Din soluție cristalizează cu 6 molecule de apă: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. În stare anhidră se folosește drept *catalizator* în multe sinteze organice.

Clorura de staniu (II) $SnCl_2$ este un reducător puternic.

Activitate independentă. În două eprubete turnați cîte 2 cm³ de soluție de azotat de plumb 1*M*. Adăugați cîteva picături de HCl 1*M* în prima eprubetă și cîteva picături de iodură de potasiu 1*M* în cea de a doua. Ce observați? Încălziți eprubetele la flacăra unui bec de gaz și apoi răciți-le sub jet de apă. Ce concluzii trageți privind solubilitatea halogenurilor de plumb?

Halogenurile de plumb se pot obține prin acțiunea hidracizilor halogenilor, sau a halogenurilor metalelor alcaline, asupra soluțiilor care conțin săruri solubile de plumb:

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow \underset{\text{clorură de plumb (precipitat alb)}}{PbCl_2 \downarrow} + 2HNO_3$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow \underset{\text{iodură de plumb (precipitat galben)}}{PbI_2 \downarrow} + 2HNO_3$$

Aceste reacții servesc la identificarea ionilor Pb^{2+} din soluție.

Halogenurile de plumb sînt greu solubile în apă la rece, dar devin solubile la cald.

Sulfuri

Activitate demonstrativă. Într-o instalație de tipul celei din figura 7.15 (aparat Kipp), montată sub nișă, se prepară acid sulfhidric prin acțiunea HCl conc. asupra sulfurii de fier. În trei pahare conice se toarnă cîte una din soluțiile următoarelor săruri: $Pb(NO_3)_2$, $SnCl_2$, $Bi(NO_3)_3$. În fiecare soluție se introduce pe rînd tubul de sticlă 3 și deschizînd robinetul 1, se lasă să barboteze H_2S timp de cîteva minute. Se observă formarea precipitatelor de sulfuri.

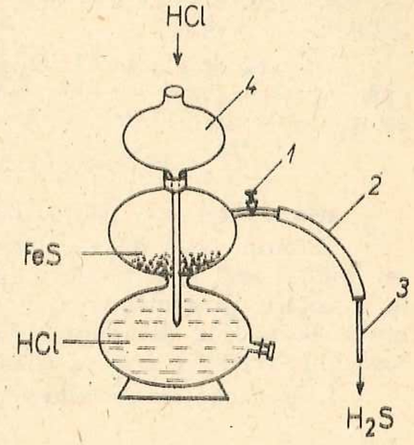


Fig. 7.15. Aparatul Kipp: 1 — robinet; 2 — tub de cauciuc; 3 — tub de sticlă; 4 — pîlnie.

Cationii metalelor din grupele a IV-a *A* și a V-a *A* reacționează cu acidul sulfhidric (H_2S) formînd *sulfurile corespunzătoare greu solubile în apă:*

$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow \underset{\text{sulfură de staniu (II)}}{SnS \downarrow} + 2HCl$$

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow \underset{\text{sulfură de plumb (II)}}{PbS \downarrow} + 2HNO_3$$

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S \rightarrow \underset{\text{sulfură de bismut}}{Bi_2S_3 \downarrow} + 6HNO_3$$

Sulfurile de staniu și de stibiu sînt de culoare deschisă, iar cele de plumb și de bismut sînt negre.

Reacția cu acidul sulfhidric servește pentru punerea în evidență a prezenței în soluție a ionilor metalelor din grupele a IV-a *A* și a V-a *A*.

Sulfurile unora dintre metalele din grupele a IV-a *A* și a V-a *A* se găsesc în natură în compoziția unor minereuri, care constituie materia primă pentru obținerea industrială a metalelor (vezi cap. 7.2). De exemplu, *galena* PbS, care se extrage și în țara noastră la Baia Sprie, Cavnic, Săcărîmb, Oravița ș.a. servește la obținerea plumbului pe cale industrială.

Sulfați

Sulfatul de aluminiu $Al_2(SO_4)_3$ este o substanță albă, solubilă în apă. Din soluție apoasă cristalizează sub forma cristalohidratului $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Este folosit la purificarea apei, deoarece reacționează cu carbonatul acid de calciu din apă:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + CaSO_4 \downarrow$$

Hidroxidul de aluminiu format, fiind un precipitat coloidal, funcționează ca un filtru care reține bacteriile și impuritățile aflate în suspensie în apă. Într-o etapă

următoare apa se trece printr-un strat de nisip care oprește toți componenții solizi și apa rămîne curată.

Sulfatul de aluminiu mai este folosit în tăbăcărie, la încleierea hîrtiei și în industria textilă.

Sulfatul de plumb $PbSO_4$ este o substanță de culoare albă, greu solubilă în apă. Se obține prin acțiunea acidului sulfuric, sau a unor sulfați solubili, asupra soluțiilor de săruri de plumb:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 \downarrow + 2NaNO_3$$

Reacția servește pentru identificarea ionilor Pb^{2+} din soluții.

Sulfatul dublu de aluminiu și potasiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ denumit și *alaun*, sau *piatră acră*, este o substanță cristalină, incoloră, solubilă în apă. Se folosește în vopsitorie pentru firele de bumbac, deoarece în contact cu țesătura umedă formează hidroxidul de aluminiu care se depune pe țesătură și absoarbe colorantul, realizîndu-se astfel fixarea colorantului pe fibră.

În țara noastră se fabrică alaun la Tîrnăveni și la Baia Mare.

7.7.4.4. COMBINAȚII COMPLEXE

Metalele de tip *p* au o tendință mai pronunțată de a forma *complecși* decît cele de tip *s*, datorită faptului că generează ioni cu sarcină mai mare, volum ionic mai mic și care posedă orbitali neocupați cu electroni.

Exemple de combinații complexe:
$Na[AlCl_4]$ tetracloroaluminat de sodiu,
$Na_3[AlF_6]$ hexafluoroaluminat de sodiu,
$Na_2[Sn(OH)_4]$ tetrahidroxostanat (II) de sodiu.

7.7.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Dintre metalele de tip *p*, cele mai multe întrebuințări în practică au aluminiul, plumbul și staniul, atît în stare metalică, cît și sub formă de compuși.

În figura 7.16 sînt redate cîteva dintre domeniile în care își găsesc aplicare metalele de tip *p* și compușii lor.

7.8. METALE DE TIP *d*

În categoria metalelor de tip *d* intră elementele la care se completează cu electroni orbitali *d* ai straturilor $(n-1)$ în care $n = 4, 5, 6, 7$. Ele sînt așezate în sistemul periodic în grupele secundare I *B* — a VIII-a *B*, situîndu-se între elementele de tip *s* și cele de tip *p* (vezi tabelul periodic). Această poziție le-a adus numele de *metale de tranziție*, sau *metale tranziționale*.

Metalele tranziționale de tip *d* se grupează în trei serii complete de cîte 10 elemente, situate în perioadele a 4-a, a 5-a și a 6-a, corespunzător completării succesive cu electroni a substraturilor 3*d*, 4*d* și respectiv 5*d*. A 4-a serie, din perioada a 7-a, este incompletă.

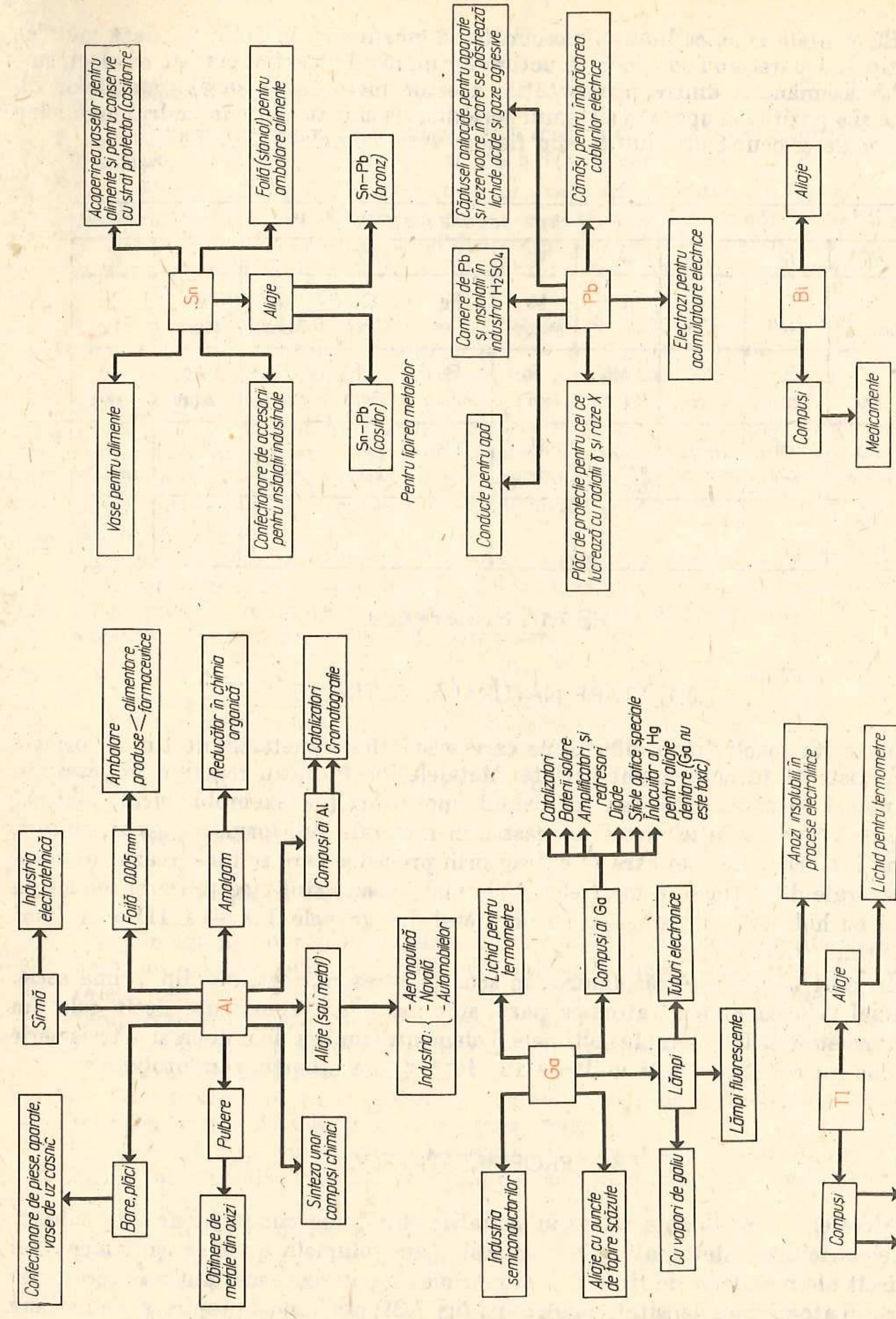


Fig. 7.16. Întrebuințări ale unor metale de tip *p*:
a — metale din grupa a III-a A; *b* — metale din grupele a IV-a A și a V-a A.

Elementele zinc, cadmiu şi mercur nu se încadrează în definiţia dată metalelor de tip d, deoarece nu conţin în structura lor un nivel d parţial ocupat cu electroni. Datorită asemănării dintre proprietăţile acestor metale şi cele ale metalelor de tip d, ca şi a poziţiei ocupate în sistemul periodic, ele sînt studiate în cadrul metalelor tranziţionale şi ocupă ultimul loc din fiecare serie completă (fig. 7.17).

Grupe secundare (B)									
III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
Sc *Scandiu*	Ti *Titan*	V *Vanadiu*	Cr *Crom*	Mn *Mangan*	Fe *Fier*	Co *Cobalt*	Ni *Nichel*	Cu *Cupru*	Zn *Zinc*
Y *Itriu*	Zr *Zirconiu*	Nb *Niobiu*	Mo *Molibden*	Tc *Techneţiu*	Ru *Ruteniu*	Rh *Rodiu*	Pd *Paladiu*	Ag *Argint*	Cd *Cadmiu*
La *Lantan*	Hf *Hafniu*	Ta *Tantal*	W *Wolfram (tungsten)*	Re *Reniu*	Os *Osmiu*	Ir *Iridiu*	Pt *Platină*	Au *Aur*	Hg *Mercur*
Ac *Actiniu*									

Fig. 7.17. Metale de tip d.

7.8.1. STARE NATURALĂ. OBŢINERE

Datorită reactivităţii diferite pe care o manifestă metalele de tip d, formele lor de existenţă în natură sînt variate. Metalele foarte puţin reactive se găsesc în stare *nativă* în zăcăminte, sau în nisipul unor rîuri (de exemplu aurul, platina, argintul). Toate celelalte metale se găsesc în minerale sub formă de oxizi, sulfuri, carbonaţi, silicaţi etc. din care se extrag prin procedee care se încadrează în metodele generale de obţinere a metalelor. Cele mai folosite sînt electroliza şi reducerea oxizilor cu hidrogen, carbon, sau cu un metal din grupele I A — a III-a A (vezi subcapitolul 7.2.).

În ceea ce priveşte răspîndirea în scoarţa terestră, metalele din prima serie, în special cele cu numere atomice pare, sînt mult mai abundente decît cele din seriile următoare. De exemplu, ultimele 6 elemente din cea de a doua şi a treia serie la un loc nu constituie mai mult de $15 \cdot 10^{-6}$ % din scoarţa pămîntului.

7.8.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Metalele tranziţionale au luciu metalic; sînt bune conducătoare de căldură şi de electricitate; sînt maleabile şi ductile; au volumele atomice şi ionice mai mici decît ale metalelor de tip s şi p şi mărimea lor variază mai puţin cu creşterea numărului atomic; au densitate mare (vezi fig. 7.3); punctele de topire şi de fierbere au valori ridicate, cu excepţia Zn, Cd, Hg (vezi fig. 7.4); compuşii sînt de obicei coloraţi (spre deosebire de cei ai metalelor de tip s şi p); formează aliaje cu alte metale.

7.8.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Stări de oxidare

Din punct de vedere chimic cea mai importantă caracteristică a metalelor tranziţionale este proprietatea lor de a funcţiona în mai multe stări de oxidare.

Avînd mai mulţi electroni în orbitali diferiţi, dar de energii comparabile, metalele de tip d au posibilitatea de a participa cu un număr variabil de electroni la interacţiile chimice: unul sau doi electroni din orbitalul s al ultimului strat, precum şi unul sau mai mulţi electroni din orbitalii d ai penultimului strat.

S-a constatat că:

— metalele tranziţionale pot prezenta o varietate cu atît mai mare de stări de oxidare, cu cît numărul grupei din care fac parte este mai mare;

— nu toate metalele dau compuşi stabili corespunzători tuturor stărilor de oxidare posibile;

— în interiorul unei grupe de metale tranziţionale, preferinţa pentru stările de oxidare superioare creşte cu creşterea numărului atomic. De exemplu: N.O. creşte de la +3 (elementele din grupa a III-a B) la +7 (mangan) pentru elementele din prima serie şi +8 (ruteniu şi osmiu) pentru metalele din cea de a doua şi respectiv a treia serie;

— dificultatea atingerii stării de oxidare maxime creşte, şi stabilitatea compuşilor corespunzători scade de-a lungul fiecărei serii. Acest fapt este ilustrat de creşterea puterii oxidante a compuşilor în care metalele prezintă N.O. maxim; de exemplu, pentru metalele din prima serie:

Sc(III)   Ti(IV)   V(V)   Cr(VI)   Mn(VII)
⟶
creşte puterea oxidantă a compuşilor care conţin metalul în starea de oxidare specificată între paranteze

şi nu se cunosc compuşi în care Fe să aibă N.O. +8.

Reacţii chimice

1) Reacţia cu nemetalele

În condiţii normale, metalele de tip d sînt în general puţin reactive faţă de halogeni, oxigen, sulf, azot. La temperaturi ridicate însă reacţionează cu nemetalele mai mult sau mai puţin energic. Cu *carbonul*, unele metale formează la temperatură ridicată *carburi metalice* (de exemplu, în fontă există carbura de fier). Cu *hidrogenul* se formează *hidruri*, cu structură şi proprietăţi diferite de cele ale hidrurilor metalelor de tip s.

Indicaţii asupra reactivităţii metalelor sînt date de poziţia ocupată de ele în seria activităţii electrochimice (vezi pag. 108):

— metalele cu caracter electropozitiv accentuat sau mediu, situate în partea stîngă şi centrală a seriei, se combină cu nemetalele şi cu hidrogenul la diferite temperaturi;

— metalele de la capătul din dreapta al seriei sînt foarte stabile la acţiunea agenţilor chimici şi nu reacţionează direct cu nemetalele. Din acest motiv ele se numesc *metale nobile*.

În cadrul unei serii de metale tranziţionale, primii membri sînt mai reactivi, adică formează mai uşor compuşi stabili, decît ultimii membri ai seriei.

Halogenii şi *oxigenul* au un caracter electronegativ accentuat şi pot accepta uşor electronii metalelor de tip d, astfel încît acestea prezintă, în compuşii obţinuţi

prin combinare, stările de oxidare superioare. *Sulful*, mai puţin electronegativ decît halogenii şi oxigenul, conduce prin reacţii directe la compuşi în care metalele au numere de oxidare mai mici. De exemplu:

$$\overbrace{2Fe + 3Cl_2}^{2\times3e^-} \longrightarrow \underset{\text{clorură de fier (III)}}{2FeCl_3} \qquad \overbrace{3Fe + 2O_2}^{(2\times3+2)e^-} \longrightarrow \underset{\text{oxid de fier (III) şi de fier (II) } (Fe_2O_3\cdot FeO)}{Fe_3O_4} \qquad \overbrace{Fe + S}^{2e^-} \longrightarrow \underset{\text{sulfura de fier (II)}}{FeS}$$

Prin metode indirecte se obţin şi alţi compuşi cu nemetalele, în care metalele de tip *d* se află în diverse stări de oxidare.

2) Reacţii cu acizi

Activitate independentă. În trei eprubete se află cîte unul din metalele: Fe, Zn, Cu. În fiecare eprubetă turnaţi 2—3 cm^3 de soluţie de HCl 2*M*. În alte două eprubete care conţin cupru adăugaţi, în una soluţie de H_2SO_4 2*M* şi în cealaltă HNO_3 2*M*. Observaţi desfăşurarea reacţiilor şi identificaţi gazele care se degajă. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice.

Majoritatea metalelor de tip *d* se află situate înaintea hidrogenului în seria de activitate electrochimică (în cazul primei serii toate metalele, cu excepţia cuprului). Acestea se comportă ca agenţi reducători ai ionilor de hidrogen, provocînd degajarea H_2 din soluţii de acizi. Reacţia nu decurge însă în acelaşi mod pentru toate metalele şi cu toţi acizii:

— unele metale reacţionează uşor cu toţi acizii diluaţi şi cu acizii concentraţi care nu au caracter oxidant, de exemplu: Fe, Co, Ni, Zn, Mn

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

— în contact cu acidul azotic concentrat şi cu apa regală (amestec format din 3 părţi HCl conc. şi o parte HNO_3 conc.), unele metale ca Fe, Co, Ni suferă fenomenul de *pasivare:* se acoperă cu un strat de oxid care protejează metalul faţă de atacul ulterior al acizilor.

Metalele situate în seria activităţii electrochimice după hidrogen, nu l pot dezlocui din acizi. Ele se vor „dizolva" numai în acizi cu acţiune oxidantă. În această categorie se disting:

— metale care se „dizolvă" atît în HNO_3 conc. cît şi în apă regală, de exemplu: Cu, Hg, Ag; în cazul cuprului are loc reacţia:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

NO reacţionează imediat cu O_2 din aer dînd hipoazotidă, gaz toxic de culoare roşu-brun;

— metale care nu se „dizolvă" decît în apă regală, de exemplu: Pt, Au.

3) Reacţia cu apa

Metalele cele mai reactive, situate înaintea hidrogenului în seria activităţii electrochimice, îl pot dezlocui din apă, la temperatură ridicată, transformîndu-se în hidroxizi, sau în oxizi hidrataţi (de exemplu: Sc, Ti — curăţat de stratul de oxid, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn). (În cazul fierului ecuaţia reacţiei chimice este scrisă la pag. 110.)

Unele metale sînt atacate de umiditatea din aer, la temperatură obişnuită. Reacţia decurge cu viteze diferite de la un metal la altul, astfel încît efectele ei se observă în timp. În toate cazurile fenomenul are ca urmare un proces de coroziune a metalului, cunoscut mai ales pentru fier sub numele de *ruginire*.

Pentru protejarea fierului de acţiunea agenţilor corosivi se acoperă suprafaţa metalică cu un strat de vopsea de ulei, cu email, sau cu un strat de metal rezistent la coroziune. Metalele folosite în acest scop sînt: Zn, Sn, Cr, Ni, Cd, Pb, iar operaţia prin care se realizează acoperirea se numeşte, după numele metalului: zincare, cositorire, cromare, nichelare, cadmiere sau plumbuire.

4) Reacţia cu bazele

Majoritatea metalelor de tip *d* nu reacţionează cu bazele.

Zincul reacţionează lent cu soluţiile de hidroxizi alcalini, dovedind un *caracter amfoter*. Se formează hidroxocomplexul anionic al metalului şi se degajă hidrogen:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{tetrahidroxozincat de sodiu}}{Na_2[Zn(OH)_4]} + H_2\uparrow$$

5) Reacţii de înlocuire a altor metale din compuşii lor

Activitate independentă. Într-o eprubetă puneţi cîteva bucăţele de cupru, peste care turnaţi 2—3 cm^3 de soluţie de azotat de argint. Observaţi modificarea culorii soluţiei şi a metalului.

În experienţa efectuată a avut loc reacţia:

$$Cu\downarrow + \underset{\text{azotat de argint (soluţie incoloră)}}{2AgNO_3} \longrightarrow \underset{\text{azotat de cupru (soluţie verzuie)}}{Cu(NO_3)_2} + 2Ag\downarrow$$

Cuprul aflat în soluţie sub formă de ioni Cu^{2+} este redus la cupru metalic sub acţiunea unui metal situat înaintea lui în seria activităţii electrochimice, ca de exemplu: Mg, Al, Zn, Fe etc. (vezi subcapitolul 7.2). La rîndul său, cuprul metalic reduce din compuşi metalele situate după el în seria de activitate, ca de exemplu: Ag, Hg.

7.8.4. COMPUŞI AI METALELOR DE TIP *d*

7.8.4.1. OXIZI

Metalele de tip *d* pot conduce la o varietate mare de oxizi, datorită posibilităţii lor de a exista în diferite stări de oxidare; dar nu tuturor stărilor de oxidare posibile le corespund oxizi stabili.

Cînd un metal formează mai mulţi oxizi, caracterul bazic al acestora scade cu creşterea numărului de oxidare.

De exemplu, manganului îi corespund următorii oxizi, care prezintă caracter acido-bazic şi stabilităţi diferite:

MnO Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3 Mn_2O_7
caracter bazic compuşi ionici	caracter amfoter compus cu legături covalente	caracter acid

creşte starea de oxidare a metalului →

scade caracterul bazic al oxidului →

scade stabilitatea oxidului →

(Mn_2O_7 nu s-a putut prepara, dar lui îi corespunde acidul $HMnO_4$ care este unul dintre cei mai tari acizi).

Unele metale de tip *d* formează şi *oxizi micşti*. De exemplu: oxidul feroferic Fe_3O_4, care este alcătuit din oxizii fierului în ambele stări de oxidare +2 şi +3, se poate scrie $FeO \cdot Fe_2O_3$ (vezi pag. 110).

Toţi oxizii metalelor de tip *d* sînt greu solubili în apă.

Oxizii cu *caracter acid* stabili sînt anhidride acide, deoarece lor le corespund acizi care conţin elementul în aceeaşi stare de oxidare ca şi în oxid. De exemplu, CrO_3 oxidul de crom (VI) este *anhidrida cromică*, corespunde *acidului cromic* H_2CrO_4.

Oxizii cu caracter acid reacţionează cu bazele conducînd la săruri ale acizilor corespunzători, de exemplu:

$$\underset{\text{oxid de crom (VI)}}{CrO_3} + 2KOH \xrightarrow{t°C} \underset{\text{cromat de potasiu}}{K_2CrO_4} + H_2O$$

Oxizii metalelor de tip *d* se folosesc ca *pigmenţi* la prepararea vopselelor, în industria sticlei şi a emailurilor, imprimînd diverse culori: alb (TiO_2 şi ZnO), verde (Cr_2O_3), roşu (Cu_2O şi Fe_2O_3), albastru-verzui (CoO şi CuO).

Unii oxizi se folosesc drept *catalizatori* (de exemplu V_2O_5, Cr_2O_3, CuO etc.).

Oxizii care se găsesc în natură în minerale servesc la obţinerea industrială a metalelor respective (exemple: Fe_2O_3, MnO_2, Cr_2O_3).

7.8.4.2. HIDROXIZI

Activitate independentă. În 6 eprubete numerotate de la 1 la 6 puneţi cîte 2 cm^3 din soluţiile 0,1 *M* ale următoarelor săruri, conform tabelului 7.3. În fiecare eprubetă adăugaţi cu grijă, în picături, soluţie de NaOH sau KOH 1*M*. Notaţi observaţiile şi culorile în prima coloană liberă din tabel. În fiecare eprubetă turnaţi în continuare soluţie de NaOH sau KOH 1*M*. Notaţi observaţiile în cea de a doua coloană liberă din tabel. Adăugaţi din nou în fiecare eprubetă soluţie de HCl 2*M*. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor care au avut loc.

Tabelul 7.3

Tabel cu datele şi rezultatele experienţelor efectuate în cadrul activităţii independente

Nr. eprubetă	Sare	Cation	Observaţii la adăugare de NaOH	
			cîteva picături	în exces
1	$FeSO_4$	Fe^{2+}		
2	$FeCl_3$	Fe^{3+}		
3	$CuSO_4$	Cu^{2+}		
4	$Ni(NO_3)_2$	Ni^{2+}		
5	$MnSO_4$	Mn^{2+}		
6	$ZnCl_2$	Zn^{2+}		

Hidroxizii metalelor de tip *d* se pot obţine prin acţiunea bazelor asupra soluţiilor sărurilor solubile ale metalelor respective. Sînt toţi greu solubili în apă şi pot fi coloraţi sau nu, în funcţie de metalul de la care provin şi de starea lui de oxidare. La obţinerea hidroxidului de fier (II) $Fe(OH)_2$ se observă că precipitatul alb format la început îşi schimbă repede culoarea în verde închis corespunzătoare compusului $Fe(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3$, care în timp devine brun, deoarece întreaga cantitate de fier (II) se oxidează la fier (III) cu oxigenul din aer.

Hidroxizii unor metale de tip *d* au *caracter bazic* (de exemplu: $Fe(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$).

● Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice dintre hidroxizii cu caracter bazic, preparaţi în experienţele efectuate, şi HCl.

Există şi hidroxizi cu *caracter amfoter*, de exemplu: $Zn(OH)_2$ care reacţionează atît *cu acizii*, cît şi *cu bazele*:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2HCl \rightarrow \underset{\text{clorură de zinc}}{ZnCl_2} + H_2O$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{tetrahidroxozincat de sodiu}}{Na_2[Zn(OH)_4]}$$

7.8.4.3. SĂRURI

Sărurile metalelor de tip *d* sînt substanţe cristaline, cele mai multe colorate.

S-a constatat că există o corelaţie între culoarea combinaţiilor metalelor şi numărul de electroni *d* prezenţi în cationul respectiv. Ionii care nu conţin nici un electron *d* (de exemplu Sc^{3+}, Ti^{4+}) şi ionii cu nivelul *d* complet ocupat (de exemplu Cu^+, Zn^{2+}) formează compuşi incolori, asemănător metalelor de tip *s* şi *p*. Ionii cu stratul *d* parţial ocupat cu electroni formează combinaţii caracteristic colorate (de exemplu: Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{3+} etc.).

Solubilitatea sărurilor în apă depinde de natura metalului şi a acidului de la care provine sarea.

Halogenuri

Majoritatea halogenurilor metalelor de tip *d* sînt solubile în apă. Ele servesc la obţinerea altor compuşi, mai puţin solubili.

Halogenurile metalelor din grupa 1 *B*, în starea de oxidare +1, sînt greu solubile în apă.

Activitate independentă. Într-o eprubetă introduceţi 1 cm^3 de soluţie de $AgNO_3$ 0,1*M*. Adăugaţi cîteva picături de HCl 1*M*. Ce compus s-a format? Lăsaţi conţinutul eprubetei la lumină. Ce aţi observat după un timp?

Clorura de argint AgCl este o sare albă, insolubilă în apă. Ea se obţine prin acţiunea acidului clorhidric, sau a clorurilor metalelor alcaline, asupra soluţiei de azotat de argint.

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow \underset{\text{precipitat alb}}{AgCl\downarrow} + HNO_3$$

Sub acţiunea luminii, în timp, AgCl se descompune în argint metalic foarte fin divizat şi clor:

$$\underset{\text{pp. alb}}{2AgCl\downarrow} \xrightarrow{\text{lumină}} \underset{\text{pp. negru}}{2Ag\downarrow} + Cl_2\uparrow$$

Pe această proprietate se bazează folosirea AgCl la fabricarea clişeelor şi a hîrtiei fotografice.

Clorura de fier (III) $FeCl_3$ şi *clorura de zinc* $ZnCl_2$ sînt foarte higroscopice: absorb apa din atmosferă, se dizolvă parţial, dar şi reacţionează cu ea, formînd hidroxocomplecşi hidrataţi şi eliberînd HCl. Pe această proprietate se bazează folosirea $FeCl_3$ şi $ZnCl_2$ ca *decapanţi*, pentru curăţirea suprafeţelor metalice de oxizii care le acoperă, înainte de lipire.

Soluţia apoasă de clorură de fier (III), cunoscută sub numele de „apă de fier", se foloseşte în medicină pentru coagularea sîngelui.

Sulfuri

Activitate independentă. În 8 eprubete numerotate de la 1 la 8 turnați 2—3 cm^3 din cîte una din soluțiile sărurilor următoare: sulfat de zinc $ZnSO_4$, sulfat de cupru $CuSO_4$, azotat de argint $AgNO_3$, clorură de nichel $NiCl_2$, clorură de cobalt $CoCl_2$, sulfat de fier (II) $FeSO_4$, clorură de fier (III) $FeCl_3$, sulfat de mangan $MnSO_4$. Adăugați în fiecare eprubetă cîteva picături de soluție de sulfură de sodiu (sau sulfură de amoniu). Notați observațiile într-un tabel.

Prin acțiunea unei sulfuri solubile (sau a acidului sulfhidric) asupra sărurilor solubile ale metalelor de tip *d*, se obțin sulfurile acestora, greu solubile în apă (excepție fac sărurile de crom (III) care conduc la hidroxid de crom). De exemplu:

$$FeSO_4 + Na_2S \longrightarrow \underset{\text{sulfură de fier (II)}}{FeS\downarrow} + Na_2SO_4$$

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre Na_2S și $MnSO_4$, $NiCl_2$, $AgNO_3$.

Obținerea sulfurilor greu solubile este folosită pentru identificarea prezenței ionilor metalelor de tip *d* în soluție.

Majoritatea sulfurilor metalelor de tip *d* se găsesc în natură. Ele intră în compoziția minereurilor și constituie materia primă pentru obținerea metalelor respective (de exemplu: Cu_2S, Ag_2S, ZnS, HgS, FeS_2, NiS, V_2S_5, MoS_2, vezi subcapitolul 7.2).

Sulfați

Sulfații metalelor de tip *d* sînt în general solubili în apă; există și excepții, de exemplu $HgSO_4$.

Sulfatul de cupru anhidru $CuSO_4$ este de culoare albă, iar cristalohidratul $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (piatra vînătă) este albastru. Amestecat cu lapte de var (zeamă bordeleză) se folosește la stropitul viilor.

Sulfatul de fier (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ se mai numește și *calaican* și este de culoare verde. Se folosește la fabricarea cernelii, în vopsitorie și contra dăunătorilor. În aer se oxidează la sulfat de fier (III), $Fe_2(SO_4)_3$.

Azotați

Azotații metalelor de tip *d* sînt solubili în apă.

Azotatul de argint $AgNO_3$ este redus ușor pînă la metal de diferite substanțe anorganice sau organice. Această proprietate stă la baza depunerii argintului pe sticlă (fabricarea oglinzilor).

Azotatul de argint este folosit în medicină la cauterizarea rănilor și a negilor. Se mai întrebuințează în industria fotografică.

7.8.4.4. CROMAȚI ȘI DICROMAȚI ALCALINI

Cromații sînt săruri ale *acidului cromic*. *Cromatul de sodiu* Na_2CrO_4 și *cromatul de potasiu* K_2CrO_4 sînt substanțe cristaline, de culoare galbenă, ușor solubile în apă.

Dicromatul de potasiu $K_2Cr_2O_7$ este o substanță cristalină de culoare portocalie, ușor solubilă în apă. În practică se folosește și denumirea de bicromat de potasiu.

Activitate independentă. În două eprubete puneți cîte 5 cm^3 de dicromat de potasiu. În prima eprubetă adăugați soluție de KOH, iar în a doua soluție de HCl. Observați culoarea soluțiilor din cele două eprubete. În prima eprubetă introduceți soluție de HCl și observați din nou schimbarea de culoare. Ce concluzie trageți?

În soluție apoasă există un echilibru între ionii dicromat și cromat:

$$\underset{\substack{\text{dicromat} \\ \text{(portocaliu)}}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{cromat} \\ \text{(galben)}}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+$$

Cînd în soluția de dicromat se adaugă o bază, aceasta fixează ionii H^+ formînd apă și echilibrul se deplasează spre formarea în soluție a cromatului.

Dacă la o soluție care conține ioni de cromat se adaugă un acid (de exemplu HCl), crește concentrația de ioni H^+, echilibrul se deplasează spre formarea dicromatului și culoarea trece din galben în portocaliu.

Activitate independentă. Într-o eprubetă mare turnați 3 cm^3 de soluție de dicromat de potasiu 0,1*N* și 1 cm^3 soluție de H_2SO_4 20%. Adăugați soluție de sulfat de fier (II) 0,1*N* agitînd eprubeta. Explicați schimbarea culorii soluției.

În cromați și dicromați cromul se găsește în starea de oxidare +6. Dacă aceste săruri vin în contact cu specii chimice capabile să cedeze electroni, cromul îi acceptă pentru a trece în starea de oxidare +3. Din acest motiv dicromatul de potasiu are un caracter *puternic oxidant*. De exemplu, dicromatul de potasiu oxidează fierul de la treapta de oxidare +2 la +3, în mediu de acid sulfuric:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$K_2Cr_2O_7$ în prezență de H_2SO_4 este folosit ca agent de oxidare a numeroși compuși organici, precum și pentru determinarea cantitativă a unor reducători.

7.8.4.5. PERMANGANATUL DE POTASIU

Permanganatul de potasiu $KMnO_4$ este o sare solubilă a acidului permanganic. Se prezintă sub formă de cristale de culoare violetă.

Activitate independentă. Într-o eprubetă mare puneți 3 cm^3 de permanganat de potasiu 0,1 *N* și 1 cm^3 H_2SO_4 20%. Adăugați soluție de sulfat de fier (II) 0,1 *N* agitînd eprubeta. Explicați schimbarea culorii soluției.

Deoarece manganul are tendința de a ceda electroni pentru a trece din starea de oxidare +7 în stări de oxidare inferioare, pe care le prezintă în compuși mai stabili, permanganatul de potasiu are un caracter *puternic oxidant*. De exemplu, permanganatul de potasiu oxidează fierul de la starea de oxidare +2 la +3, în mediu de acid sulfuric, manganul reducîndu-se pînă la starea de oxidare +2, conform reacției:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Datorită caracterului său oxidant puternic, soluția de permanganat de potasiu este folosită ca dezinfectant și pentru determinarea cantitativă a unor substanțe cu caracter reducător, ca: săruri de fier (II), unele substanțe organice etc.

7.8.4.6. COMBINAȚII COMPLEXE

Ionilor metalelor de tip *d* le este caracteristică proprietatea de a forma *combinații complexe*. Ionii sînt de dimensiuni mici și au orbitali liberi care pot fi puși la dispoziția electronilor neparticipanți ai altor specii chimice, stabilindu-se astfel legături covalente coordinative între ionul metalic și atomi de nemetal din liganzi.

Activitate independentă. În fiecare din cele 5 eprubete aflate într-un stativ turnați un cm^3 din cîte una din soluțiile 1*M* ale următoarelor săruri: azotat de argint, sulfat de cupru, clorură de crom, clorură de cobalt, azotat de nichel. Adăugați în fiecare

eprubetă soluție 2M de amoniac, picătură cu picătură, observînd ce schimbări se petrec în soluție și agitînd apoi eprubeta pînă la dispariția precipitatelor. Notați observațiile într-un tabel.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc în fiecare eprubetă în cadrul activității independente. De exemplu:

$$CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$Cu(OH)_2 \downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

hidroxid de tetraaminocupru (II)

Exemple de complecși ai unor metale tranziționale:

— cu liganzi neutri (molecule): $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$,
— cu liganzi negativi (ioni): $[FeCl_4]^-$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[Zn(OH)_3]^-$

Hidroxidul de tetraaminocupru (II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ se folosește pentru identificarea ionilor de Cu^{2+} din soluție și pentru dizolvarea celulozei (reactiv Schweitzer).

Hidroxidul de diaminoargint (I) $[Ag(NH_3)_2]OH$ este folosit ca intermediar la obținerea oglinzilor de argint și pentru punerea în evidență a caracterului reducător al unor substanțe, în special organice.

Numeroase reacții de recunoaștere a ionilor metalici (Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}) se bazează pe culoarea combinațiilor complexe.

În natură multe combinații complexe au un rol important în fiziologia vegetală și animală.

Un complex deosebit de important al fierului cu un compus organic este *hemul* din hemoglobină. Fierul este fixat în centrul moleculei organice prin legături coordinative stabilite cu ajutorul orbitalilor lui liberi și al perechilor de electroni neparticipanți a 4 atomi de azot. Intoxicațiile grave pe care le suferă persoanele aflate în încăperi în care aerul are un conținut ridicat de monoxid de carbon (în urma arderii incomplete a combustibililor) se datoresc acțiunii complexante exercitate de monoxidul de carbon CO asupra fierului.

Componentul principal al sîngelui, *hemoglobina*, transportă oxigenul din plămîni în toate țesuturile, pentru a asigura metabolismul celular. În plămîni, unde presiunea aerului este mare, hemoglobina leagă ușor oxigenul molecular formînd *oxihemoglobina*. Cînd aceasta ajunge în vasele de sînge foarte fine (capilare), care irigă toate țesuturile vii, oxihemoglobina eliberează oxigenul transportat, deoarece la acest nivel presiunea este mai mică.

$$\text{Hemoglobină} + O_2 \rightleftharpoons \text{Oxihemoglobină}$$

Spre deosebire de oxigen, monoxidul de carbon se leagă de fierul din hemoglobină foarte puternic, formînd *carboxihemoglobina*, combinație stabilă care nu mai permite refacerea hemoglobinei:

$$\text{Hemoglobină} + CO \rightarrow \text{Carboxihemoglobină}$$

Dacă s-a inspirat o cantitate mare de CO, hemoglobina distrusă neputînd fi refăcută imediat de organism (reacția cu CO este ireversibilă), nu mai poate avea loc respirația celulară și organismul moare.

Vitamina B_{12} este un complex al ionului de Co^{2+}.

7.8.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Metalele de tip *d*, fiind cele mai numeroase, se întîlnesc împreună cu aliajele și compușii lor, în cele mai diverse domenii de activitate. În figurile 7.18—7.22 sînt prezentate schematic principalele direcții în care se folosesc metalele de tip *d* și compuși ai lor.

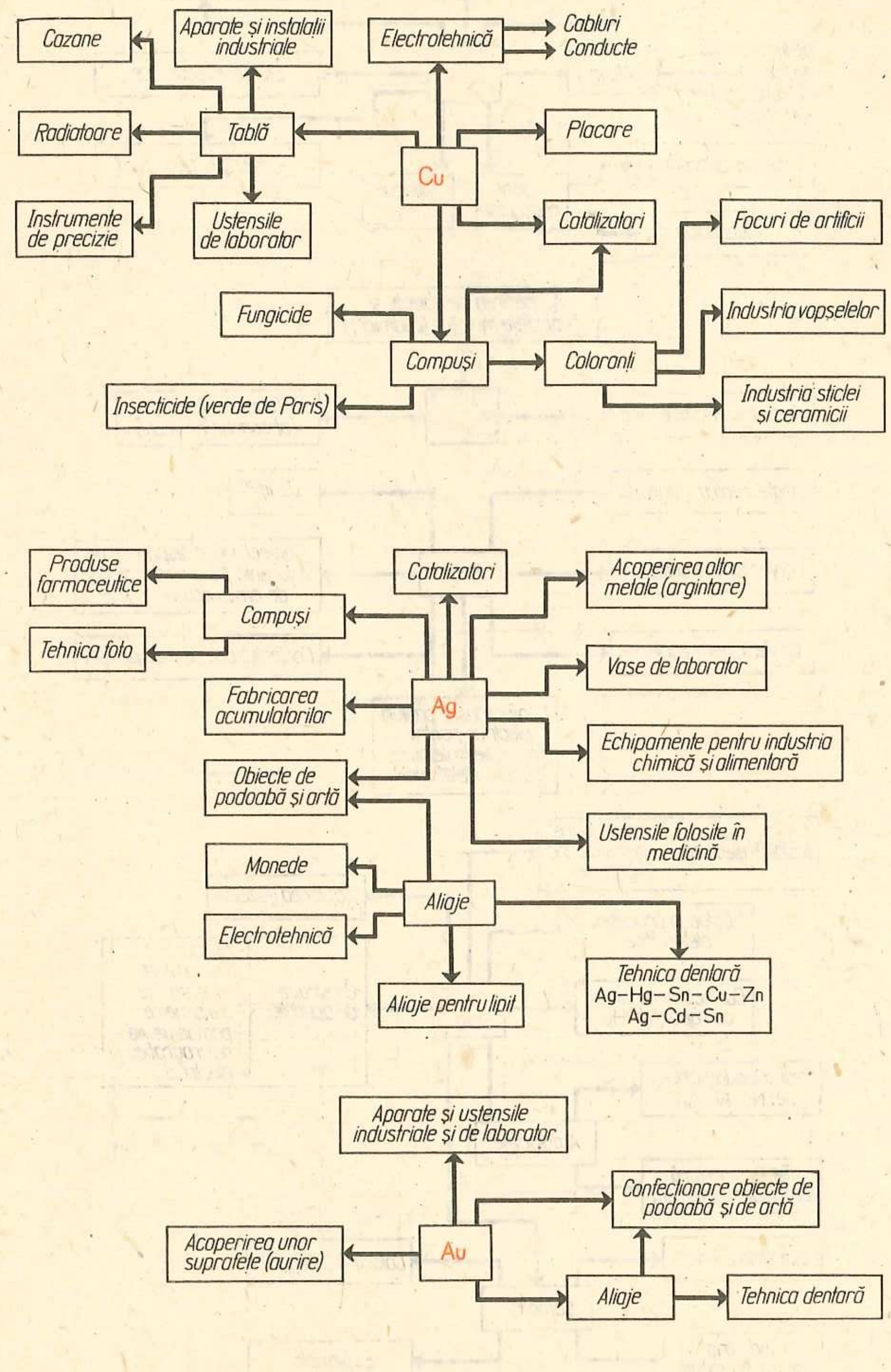


Fig. 7.18. Întrebuințări ale metalelor de tip *d*, din grupa I B.

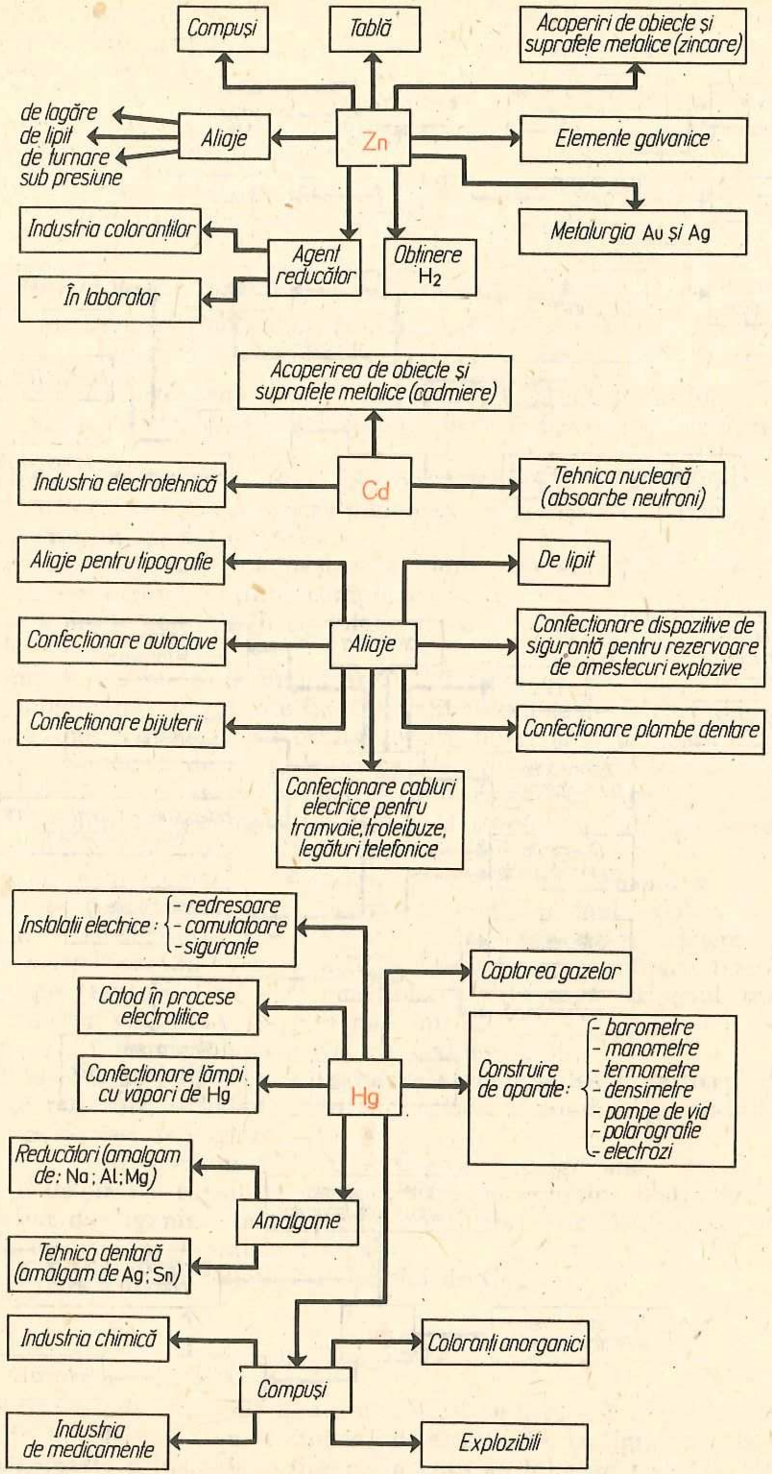


Fig. 7.19 Întrebuințări ale metalelor de tip *d*, din grupa a II-a *B*.

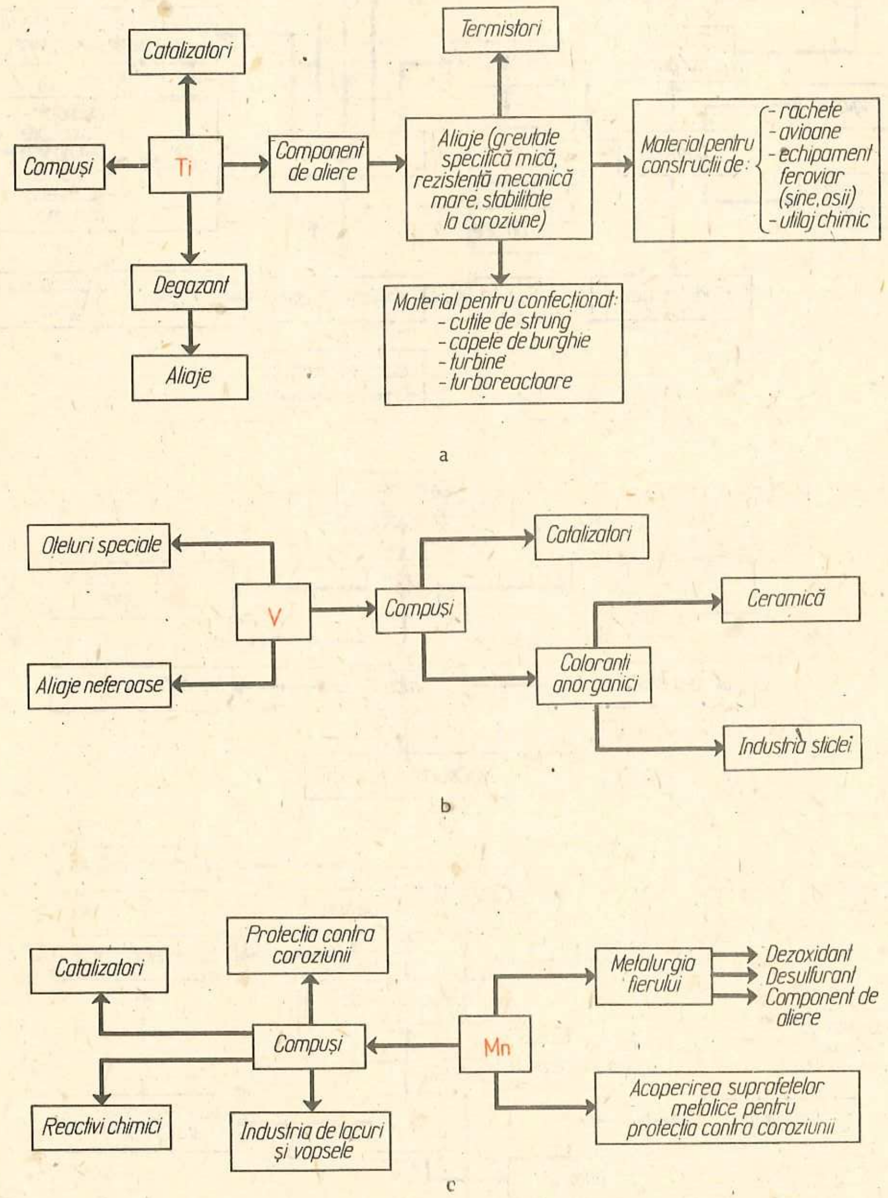


Fig. 7.20. Întrebuințări ale unor metale de tip *d*:
a — din grupa a IV-a *B*; *b* — din grupa a V-a *B*; *c* — din grupa a VII-a *B*.

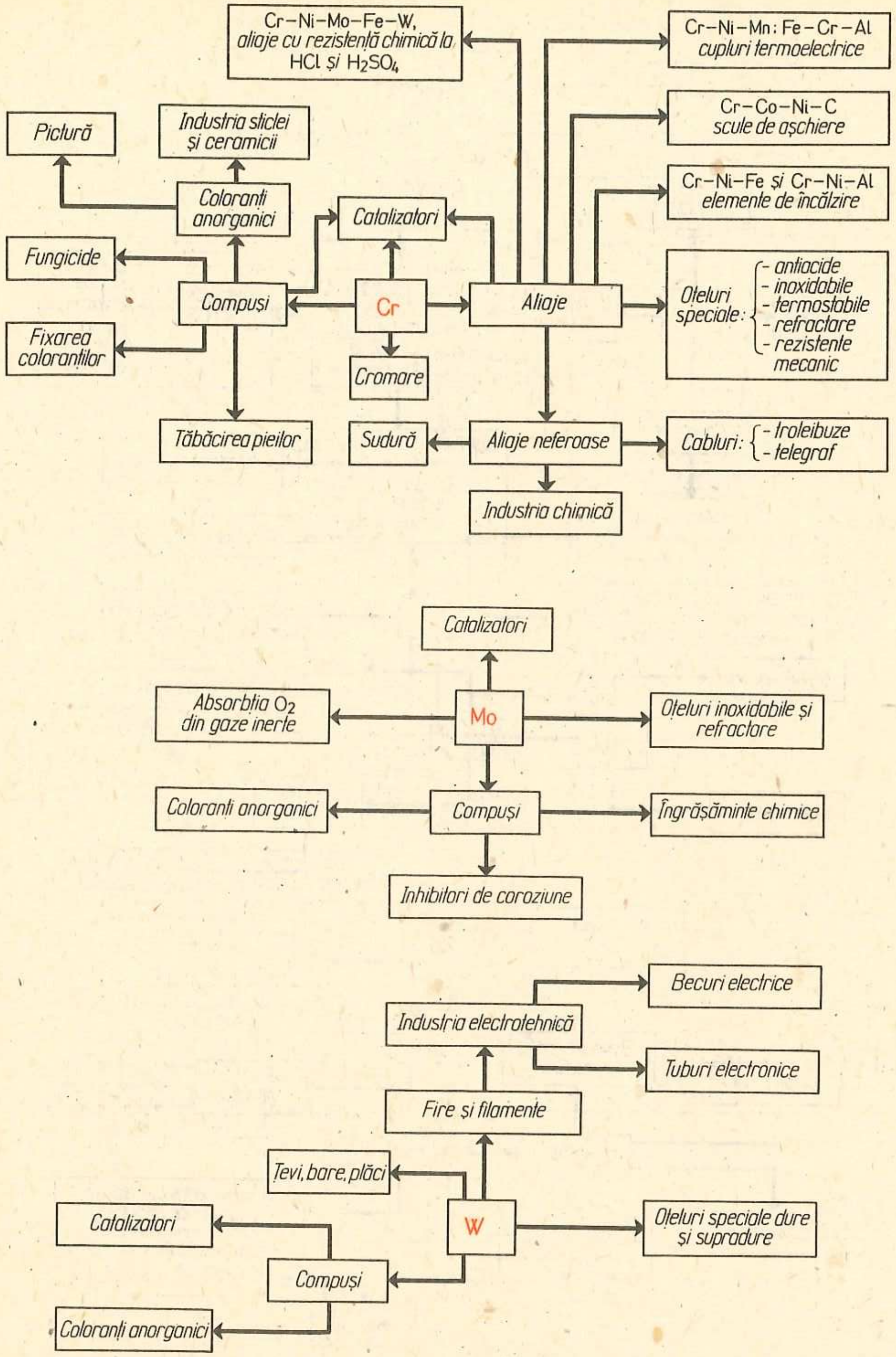


Fig. 7.21. Întrebuințări ale metalelor de tip *d* din grupa a VI-a B.

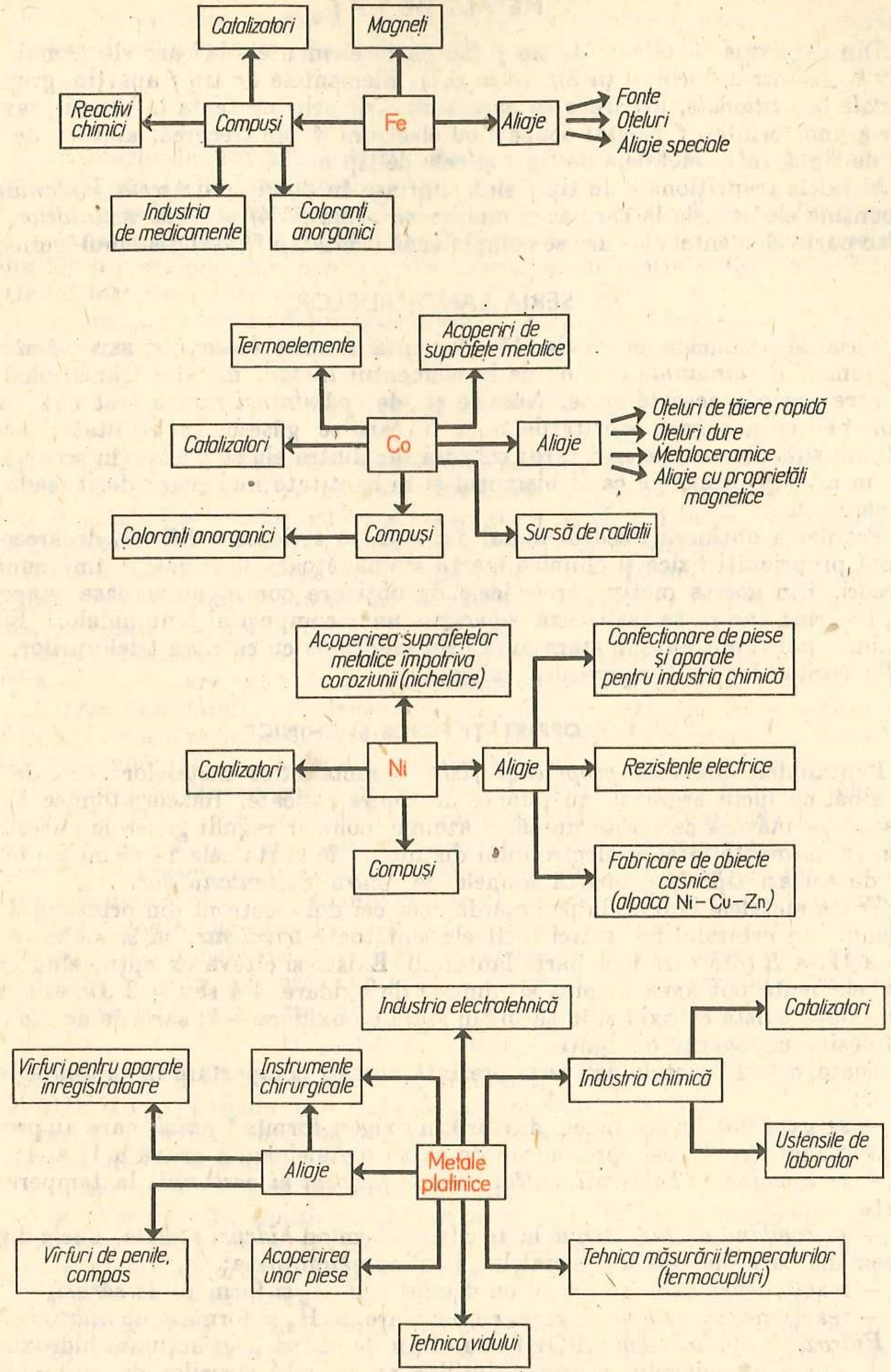


Fig. 7.22. Întrebuințări ale unor metale din grupa a VIII-a B.

7.9. METALE DE TIP *f*

Din categoria metalelor de tip *f* fac parte elementele la care electronul distinctiv intră într-un orbital $(n\text{-}2)f$, $(n = 6,7)$. Elementele de tip *f* aparţin grupului de *metale tranziţionale*, deoarece se caracterizează prin prezenţa în atomii, sau ionii lor a unor orbitali *f* parţial ocupaţi cu electroni şi fac trecerea, alături de metalele de tip *d*, între metalele de tip *s* şi cele de tip *p*.

Metalele tranziţionale de tip *f* sînt cuprinse în două serii: *seria lantanidelor*, care conţine elementele la care se completează orbitali 4*f* şi *seria actinidelor*, din care fac parte elementele la care se completează orbitali 5 *f* (vezi sistemul periodic).

7.9.1. SERIA LANTANIDELOR

Seria lantanidelor cuprinde 14 elemente numite *lantanide*, sau *pămînturi rare*. Numele de *lantanide* le vine de la elementul *lantan*, metalul tranziţional de tip *d* care precede această serie. Numele şi de *pămînturi rare* a fost dat oxizilor lor pentru a sugera cantităţile mici în care se găsesc. În realitate, aceste metale nu sînt dintre cele mai rare: cel mai rar dintre ele se găseşte în scoarţa terestră în aceeaşi proporţie ca şi bismutul şi în cantitate mai mare decît cadmiul, sau mercurul.

Problema obţinerii fiecărui metal din această serie este dificilă, deoarece ele prezintă proprietăţi fizice şi chimice foarte asemănătoare şi se găsesc împreună în minereuri. Din aceste motive procedeele de obţinere conţin numeroase etape de lucru, în urma cărora se realizează separarea unor compuşi ai lantanidelor. Final, lantanidele pot fi obţinute în stare pură prin reducerea cu calciu a triclorurilor, sau a trifluorurilor lor la temperatură ridicată.

7.9.1.1. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

Lantanidele prezintă *proprietăţi fizice* caracteristice metalelor: sînt de culoare albă, cu luciu argintiu, au puncte de topire ridicate. Razele atomice şi ionice scad pe măsură ce creşte numărul atomic, contrar regulii generale. Acest fenomen se datoreşte intrării electronului distinctiv, la toate cele 14 elemente în orbitali de acelaşi tip: 4*f* şi poartă numele de *contracţia lantanidelor*.

Toate metalele lantanide pot pierde uşor cei doi electroni din orbitalul $6s^2$ şi electronul din orbitalul 5*d*, astfel încît ele sînt toate *trivalente*, ca şi metalele din grupa a III-a *B* (din care face parte lantanul). Există şi cîteva excepţii, cînd unele dintre elemente pot avea în plus şi numere de oxidare +4 sau +2. De exemplu, ceriul poate exista ca oxid şi în săruri în stare de oxidare +4; sărurile de Ce (IV) sînt folosite ca agenţi oxidanţi.

Toate cele 14 metale din serie prezintă aceeaşi comportare în prezenţa reactanţilor:

— *se oxidează în aer* încet, dar ard în oxigen formînd *oxizi*, care au proprietăţi asemănătoare cu cele prezentate de oxizii metalelor din grupa a II-a *A*;

— *se combină cu halogenii*, *sulful*, *azotul*, *fosforul şi carbonul*, la temperaturi ridicate;

— *se combină cu hidrogenul* la încălzire formînd *hidruri* stabile, unele dintre ele asemănătoare cu cele ale metalelor alcalino-pămîntoase;

— reacţionează uşor *cu acizii*, cu degajare de H_2 şi formare de *săruri*;

— reacţionează *cu apa*, la rece, cu degajare de H_2 şi formare de *hidroxizi*.

Hidroxizii lantanidelor ($M(OH)_3$) se obţin de obicei prin acţiunea hidroxizilor alcalini, sau a amoniacului asupra soluţiilor apoase ale sărurilor de lantanide şi prezintă caracter net *bazic*. Reţin CO_2 din aer formînd carbonaţi ca şi hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase.

Ionii lantanidelor formează cu uşurinţă *combinaţii complexe*, proprietate prin care se deosebesc de ionii metalelor din grupa a II-a *A*.

7.9.1.2. ÎNTREBUINŢĂRI

Lantanidele sînt tot mai mult întrebuinţate în ultimul timp în diverse domenii de activitate, ca de exemplu:

— aliaje de Mg şi Ce s-au folosit la construirea motoarelor de avion, fiind uşoare;

— oxizi de lantanide se folosesc ca adaosuri la fabricarea sticlelor speciale, a emailurilor şi porţelanurilor, precum şi la fabricarea de pietre preţioase sintetice şi a materialelor pentru lasere;

— compuşi cu lantanide se folosesc pentru construirea ecranelor televizoarelor, precum şi pentru obţinerea luminii albe intense necesare proiecţiilor cinematografice.

7.9.2. SERIA ACTINIDELOR

Din această serie fac parte elementele caracterizate prin completarea orbitalilor 5*f*. Ele constituie o grupă de 14 elemente, analoagă lantanidelor.

Şi la această serie se constată o micşorare a razei ionice pe măsura creşterii numărului atomic al elementului, adică o *contracţie a actinidelor*.

Toate elementele sînt *radioactive*. Cele cu număr atomic mai mare decît al uraniului (elemente *transuraniene)* nu se găsesc în natură, ci au fost obţinute prin sinteză, începînd din anul 1940.

Toate actinidele sînt *metale*. Ele pot prezenta starea de oxidare +3, dar există şi cîteva elemente care pot avea în plus şi numere de oxidare +4, +5, sau +6.

Proprietăţile chimice ale elementelor în stările de oxidare +4 şi +6 se aseamănă cu cele ale metalelor din grupa a VI-a *B*, de exemplu, uraniul prezintă proprietăţi asemănătoare cu molibdenul şi wolframul.

Uraniul, cel mai important metal din serie, se găseşte în natură în mineralul numit *pehblendă*, în care oxidul de uraniu este alături de oxizi de fier, plumb, thoriu, radiu şi oxizi de lantanide. El se extrage din acest mineral prin reducerea oxidului de uraniu cu carbon, dar se obţine impurificat cu alte metale. Problema cea mai dificilă a metalurgiei uraniului este obţinerea lui în stare pură, pentru a fi utilizat în reactoare nucleare. În acest scop, compuşii obţinuţi din uraniul impurificat se supun la numeroase operaţii de purificare, în urma cărora se ajunge final la hexafluorură de uraniu pură. Din aceasta se prepară uraniu metalic pur prin reducere cu calciu, conform reacţiei

$$UF_6 + 3Ca \rightarrow U + 3CaF_2$$

Se cunosc trei izotopi naturali ai uraniului: ^{238}U (99,274%), ^{235}U (0,719%) şi ^{234}U (0,00518%), precum şi o serie de izotopi artificiali.

Uraniul prezintă *proprietăţi fizice* şi *chimice* proprii tuturor metalelor:

— este de culoare alb-cenuşie şi este ductil;

— în aer se acoperă cu un strat de oxid;

— la temperatură înaltă reacţionează cu nemetalele: cu oxigenul din aer formează prin ardere un *oxid*, cu hidrogenul dă *hidrura de uraniu*, cu azotul conduce la *azoturi de uraniu* şi cu sulful formează *sulfuri de uraniu*;

— reacţionează cu acizii.

Uraniul constituie una din materiile de bază ale cercetării şi industriei nucleare. Izotopul ^{238}U se întrebuinţează ca material fisionabil în reactoarele nucleare; ^{235}U este utilizat în procesele de fabricare a bombei atomice.

Ţara noastră militează cu fermitate pentru folosirea energiei nucleare numai în scopuri paşnice.

SUMAR

Metode generale de obținere a metalelor
- a) prelucrarea mecanică a minereului
  - — sfărîmare (concasare)
  - — măcinare
  - — concentrare (metoda flotației)
- b) prelucrarea chimică a minereului
  - 1) procedee electrometalurgice
  - 2) procedee pirometalurgice
    - — descompunere termică
    - — reducere cu:
      - — metale
      - — CO
      - — C
      - — H_2
  - 3) procedee hidrometalurgice

Proprietăți fizice generale ale metalelor
- — stare de agregare: solidă sau lichidă (Hg)
- — luciul metalic
- — opacitate
- — culoare
- — densitate
- — temperatură (punct) de topire
- — conductibilitate electrică
- — conductibilitate termică
- — solubilitate

Proprietăți mecanice ale metalelor
- — duritate
- — plasticitate
  - — maleabilitate
  - — ductilitate

Proprietăți chimice generale ale metalelor

Metalele reacționează cu:
- — nemetale: halogeni, O_2, S, N_2, C, H_2
- — apă
- — acizi
- — compuși ai altor metale mai puțin active

Indicații asupra reactivității metalului și a unor proprietăți ale compușilor formați cu diverși reactanți sînt date de poziția ocupată de acesta în seria de activitate a metalelor, sau seria activității electrochimice (seria B e k e t o v-V o l t a)

K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn,	Cr, Fe, Ni, Sn, Pb,	H_2	Cu, Bi, Sb, Hg,	Ag, Pt, Au
← Nu se găsesc în stare → nativă	←Rareori în stare→ nativă		←Deseori în stare→ nativă	←În stare nativă
← Înlocuiesc hidrogenul din apă și din acizi diluați →			←Reacționează cu→ acizi oxidanți (fără degajare de H_2)	←Nu reacționează→ cu acizii

← Crește caracterul electropozitiv

Scade activitatea chimică →

Metalele se clasifică în funcție de tipul de orbital în care intră electronul distinctiv, în:

Metale
- **— de tip *s* [orbitali *ns*, $n = 2,3, ..., 7$]**
- **— de tip *p* [orbitali *np*, $n = 2,3, ..., 6$]**
- **— de tip *d* [orbitali $(n-1)$ *d*, $n = 4, 5, 6, 7$]**
- **— de tip *f* [orbitali *nf*, $n = 4, 5$]**

Proprietățile chimice ale metalelor sînt rezumate în figura 7.23 și în tabelele 7.4, 7.5.

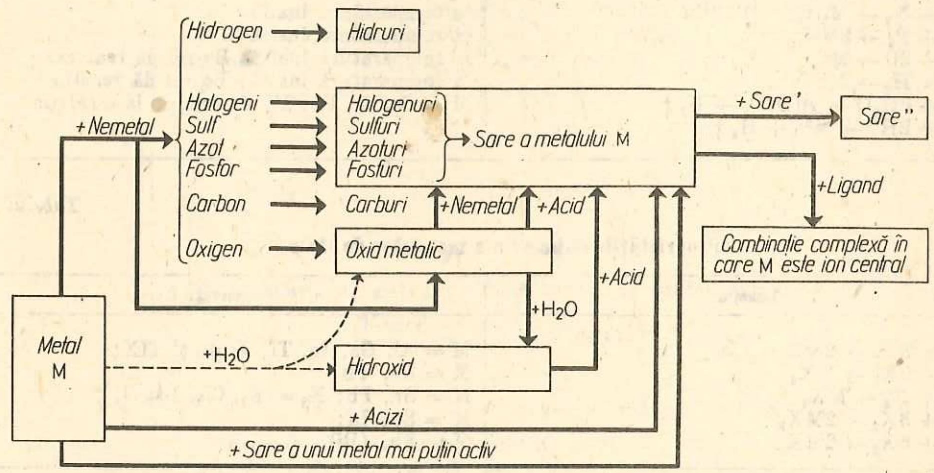


Fig. 7. 23. Proprietățile chimice ale metalelor.

Proprietățile metalelor de tip *s* sînt rezumate în tabelele 7.4 și 7.5, iar ale celor de tip *p* în tabelul 7.6.

Metalele de tip *d* și cele de tip *f* poartă numele de *metale de tranziție*, sau *tranziționale*.

Metalele de tip *d* prezintă următoarele caracteristici: se pot găsi în diferite stări de oxidare (cu atît mai numeroase cu cît numărul grupei din care fac parte este mai mare); conduc la ioni pozitivi de dimensiuni mici: compușii lor sînt în general colorați; ionii lor formează cu ușurință combinații complexe.

Tabelul 7.4

Proprietățile chimice ale metalelor de tip *s* din grupa I *A*

Reacția	Observații
$2M + X_2 \rightarrow 2MX$	M = Li, Na, K, Rb, Cs; $X_2 = F_2$, Cl_2, Br_2, I_2
$4M + O_2 \rightarrow 2M_2O$	M = Li, Na, K, Rb, Cs
$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$	
$2M + S \rightarrow M_2S$	M = Li, Na, K, Rb, Cs
$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$	
$12M + P_4 \rightarrow 4M_3P$	M = Li, Na, K, Rb, Cs
$2M + 2C \rightarrow M_2C_2$	M = Li, Na
$2M + H_2 \rightarrow 2MH$	M = Li, Na, K, Rb, Cs
$2M + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2 \uparrow$	M = Li, Na, K, Rb, Cs; la temperatură obișnuită
$2M + 2H^+ \rightarrow 2M^+ + H_2 \uparrow$	M = Li, Na, K, Rb, Cs; reacție violentă

Tabelul 7.5

Proprietățile chimice ale metalelor de tip *s* din grupa a II-a *A*

Reacția	Observații
$M + X_2 \rightarrow MX_2$	$X_2 = F_2, Cl_2, Br_2, I_2$
$2M + O_2 \rightarrow 2MO$	
$M + S \rightarrow MS$	
$3M + N_2 \rightarrow M_2N_3$	la temperatură înaltă
$6M + P_4 \rightarrow 2M_3P_2$	la temperatură înaltă
$M + 2C \rightarrow MC_2$	la temperatură înaltă; Be nu dă reacția
$M + H_2 \rightarrow MH_2$	la temperatură înaltă; Be nu dă reacția
$M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2\uparrow$	M = Ca, Sr, Ba; Mg dă reacția la încălzire
$M + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2\uparrow$	

Tabelul 7.6

Proprietățile chimice ale metalelor de tip *p*

Reacția	Observații
$2M + 3X_2 \rightarrow 2MX_3$	M = Al, Ga, In, Tl; Tl dă și TlX;
$M + 2X_2 \rightarrow MX_4$	M = Sn, Pb;
$M + X_2 \rightarrow MX_2$	M = Sn, Pb; $X_2 = F_2, Cl_2, Br_2, I_2$
$2M + 3X_2 \rightarrow 2MX_3$	M = Sb, Bi;
$2M + 5X_2 \rightarrow 2MX_5$	M = Sb, (Bi).
$4M + 3O_2 \rightarrow 2M_2O_3$	M = Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi; Sb dă și Sb_2O_5
$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$	PbO_2 se obține prin metode indirecte
$2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO$	SnO se obține prin metode indirecte
$2M + 3S \rightarrow M_2S_3$	M = Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi; Sb dă și Sb_2S_5
$Sn + 2S \rightarrow SnS_2$	
$Pb + S \rightarrow PbS$	
$2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$	
$2M + 6H^+ \rightarrow 2M^{3+} + 3H_2\uparrow$	M = Al, Ga, In; Tl dă Tl^+
$M + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2\uparrow$	M = Sn, Pb
$2M + 2HO^- + 6H_2O \rightarrow 2[M(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$	M = Al, Ga
$M + HO^- + 2H_2O \rightarrow [M(OH)_3]^- + H_2\uparrow$	M = Sn, Pb

Metalele de tip *f* se grupează în două serii:

— seria lantanidelor, în care se completează cu electroni orbitali 4*f*,

— seria actinidelor, în care se completează cu electroni orbitali 5*f*.

Toate elementele de tip *d* și de tip *f* sînt metale și prezintă toate proprietățile fizice și chimice specifice acestora.

PROBLEME REZOLVATE

Exemplul 1

0,3 moli aliaj aluminiu-magneziu tratat cu acidul sulfuric produce 8,96 dm^3 hidrogen, măsurați în condiții normale. Să se determine compoziția în % de masă a aliajului.

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
0,3 moli aliaj 8,96 dm^3 H_2 % Al = ? %Mg = ?	1. Se scriu ecuațiile reacțiilor chimice: $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$ $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$	
	2. Se notează cu x numărul de moli de aluminiu și cu y numărul de moli de magneziu din aliaj și se calculează volumele corespunzătoare de hidrogen ce rezultă din reacții: 2 moli Al .... 3·22,4 dm^3 H_2 x .... x_1 $x_1 = \frac{3 \cdot 22{,}4x}{2}$ 1 mol Mg ....22,4 dm^3 H_2 y .... y_1 $y_1 = 22{,}4\ y$	
	3. Se stabilește un sistem de două ecuații cu două necunoscute: $\frac{3 \cdot 22{,}4\ x}{2} + 22{,}4y = 8{,}96$ $x + y = 0{,}3$ Prin rezolvarea sistemului rezultă: $x = 0{,}2$ moli Al; $y = 0{,}1$ moli Mg	
	4. Se află cantitatea în grame de aluminiu și magneziu: 1 mol Al .... 27 g 0,2 moli .... x $x = 5{,}4$ g Al 1 mol Mg .... 24 g 0,1 moli .... y $y = 2{,}4$ g Mg	
	5. Se calculează compoziția în % de masă a aliajului. $\%Al = \frac{5{,}4 \cdot 100}{7{,}8} = 69{,}23\%$ $\%Mg = \frac{2{,}4 \cdot 100}{7{,}8} = 30{,}77\%$	R = 69,23% Al; 30,77% Mg

Exemplul 2

5 g de FeS tehnică, care conține 98% FeS este tratată cu soluție de HCl 37% ($\rho = 1{,}18\ g/cm^3$). Pentru a oxida întreaga cantitate de ioni Fe^{2+} existenți în soluția obținută se folosește o soluție de dicromat de potasiu 0,1 *N*. Se cere:

a) Ce volum de soluție de HCl 37% s-a consumat în reacția cu FeS?

b) Ce volum de dicromat de potasiu 0,1*N* este necesar pentru a oxida întreaga cantitate de ioni Fe^{2+} din soluție?

c) Ce cantitate de dicromat de potasiu este conținută în acest volum de soluție?

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
1	2	3
m_{FeS} tehn = 5 g Conținut FeS în FeS tehn. = 98% C_{HCl} = 37% ρ_{HCl} = = 1,18 g/cm³ $N_{K_2Cr_2O_7}$ = = 0,1 N *a)* $V_{HCl,37\%}$ = ? *b)* $V_{K_2Cr_2O_7}$ = = ? *c)* $m_{K_2Cr_2O_7}$ = = ?	1. Se calculează cantitatea de FeS din cele 5 g FeS tehnică: 100 g FeS tehn. .... 98 g FeS pură 5 g FeS tehn. .... x $x = \frac{98 \times 5}{100} = 4,9$ g FeS	
	2. Pentru a calcula volumul de HCl 37% consumat se scrie ecuația reacției care are loc: $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$ $1M_{FeS} = 87,90$g FeS .... $2M_{HCl} = 73$ g HCl 4,9 g FeS .... x $x = \frac{4,9 \times 73}{87,90} = 4,07$ g HCl 4,07 g HCl necesari reacției provin din soluția de HCl 37%. Aplicăm definiția soluției procentuale: 100 g soluție HCl 37% .... 37 g HCl x .... 4,09 g HCl $x = \frac{4,07 \times 100}{37} = 11$ g HCl 37% Pentru a afla volumul de soluție de HCl 37% care corespunde celor 11 g HCl 37% se folosește relația: $V = \frac{m}{\rho} = \frac{11}{1,18} = 9,3$ cm³ HCl 37%	R*a)* = 9,3 cm³ HCl 37%
	3. Se calculează cantitatea de Fe^{2+} aflată în cele 4,9 g FeS pur: $1M_{FeS} = 87,9$ g .... $1A_{Fe} = 55,84$ g Fe^{2+} 4,9 g .... x $x = \frac{55,84 \times 4,9}{87,90} = 3,11$ g Fe^{2+}	
	4. Se calculează cîți echivalenți-gram de Fe^{2+} se găsesc în 3,11 g Fe^{2+}. Pentru aceasta trebuie să se știe numărul de electroni cedați de un ion Fe^{2+} în reacția redox: $Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$ $E_{g_{Fe}} = \frac{55,84}{1} = 55,84$ g nr. $E_{g_{Fe}} = \frac{3,11}{55,84} = 0,055$	
	5. Se calculează volumul de soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N necesar pentru oxidarea a 0,055 echivalenți-gram de fier, pornind de la definiția soluției normale: 1000 cm³ $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N .... 0,1 $E_{g_{K_2Cr_2O_7}}$ ...... 0,1 $E_{g_{Fe}}$ x .... 0,055 $E_{g_{Fe}}$ $x = \frac{0,055 \times 1000}{0,1} = 550$ cm³ soluție $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N	R*b)* = 550 cm³ $K_2Cr_2O_7$ 0,1N

(Continuare)

1	2	3
	6. Pentru a calcula ce cantitate de $K_2Cr_2O_7$ este conținută în volumul de 550 cm³ soluție 0,1 N, trebuie să se calculeze echivalentul gram al $K_2Cr_2O_7$; pentru aceasta trebuie să cunoaștem numărul de electroni acceptați de cromul dintr-o moleculă de $K_2Cr_2O_7$: $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 \xrightarrow{2\times 3e^-} 2\overset{+3}{Cr}$ $E_{g_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294}{6} = 49,03$ g 1 000 cm³ $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N .... 0,1 · 49,03 g $K_2Cr_2O_7$ 550 .... x $x = \frac{550 \times 4,903}{1\,000} = 2,6966$ g $K_2Cr_2O_7$	R*c)* = 2,6966 g $K_2Cr_2O_7$

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Dați exemple de proprietăți fizice și mecanice prin care metalele se deosebesc de nemetale.

2. Dați exemple de proprietăți chimice ale metalelor prin care acestea se deosebesc de nemetale.

3. Dați exemple de proprietăți chimice ale unor compuși ai metalelor prin care aceștia se deosebesc de compușii similari ai nemetalelor (de exemplu, comparați proprietățile oxizilor și hidrurilor).

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între K și: *a)* O_2; *b)* S; *c)* Cl_2; *d)* H_2O; *e)* H_2; *f)* HCl.

5. Aplicînd metodele generale de obținere a metalelor, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate prepara magneziul.

6. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între Mg și: *a)* O_2; *b)* S; *c)* H_2; *d)* Cl_2; *e)* HCl; *f)* H_2O; *g)* $CuSO_4$.

7. Ce cantitate de peroxid de sodiu este necesară pentru a asigura viața unui cosmonaut aflat timp de 6 zile într-o încăpere a unei nave spațiale care conține 10 m³ de aer cu 21% oxigen? Se știe că un om consumă prin respirație 250 cm³ O_2/min și elimină 200 cm³ CO_2/min.

8. În figura 7.24 este reprezentată o schemă generală ce cuprinde posibilitățile de obținere a hidroxizilor metalelor din grupa a II-a *A*. Scrieți reacțiile în urma cărora se poate obține clorura de calciu.

9. În figura 7.25 este reprezentată o schemă generală care cuprinde posibilitățile de obținere a sărurilor metalelor din grupa I *A*. Urmărind schema, scrieți reacțiile prin care se poate prepara sulfatul de potasiu.

10. Un amestec de 6 g de carbonat de calciu și sulfat de calciu este încălzit la temperatură ridicată într-un vas deschis. Știind ca numai carbonatul de calciu se descompune termic și că masa probei după încălzire este de 4,68 g, să se

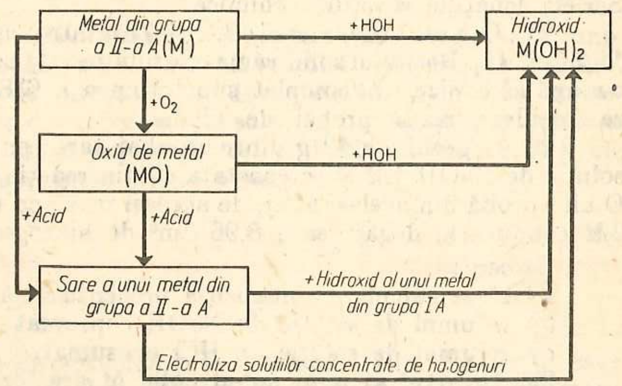


Fig. 7.24. Posibilități de obținere a hidroxizilor metalelor de tip s din grupa a II-a *A*.

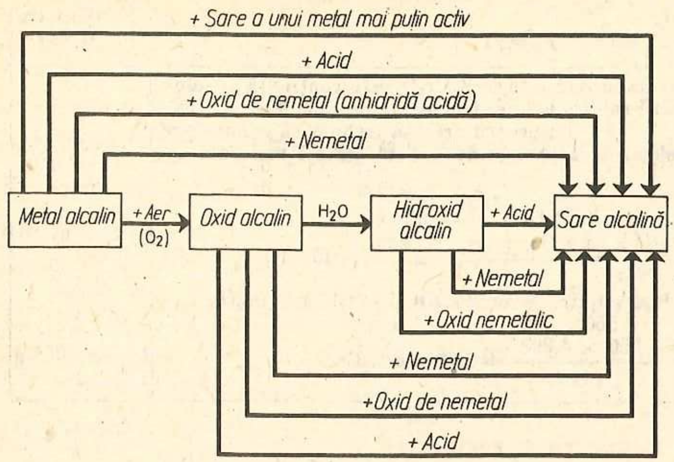


Fig. 7.25. Metode de obținere a sărurilor metalelor din grupa I *A*.

afle procentul de carbonat de calciu din amestecul inițial.

11. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între Al și: *a)* Br_2; *b)* O_2; *c)* S; *d)* HCl; *e)* HNO_3; *f)* KOH.

12. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între Pb și: *a)* Cl_2; *b)* O_2; *c)* S; *d)* HCl; *e)* HNO_3; *f)* KOH.

13. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între Bi și: *a)* Cl_2; *b)* O_2; *c)* S; *d)* HCl; *e)* HNO_3; *f)* KOH.

14. Încercuiți răspunsurile corecte la întrebarea: „cu cine reacționează NaOH?": *a)* $Al(OH)_3$; *b)* CaO; *c)* $SnCl_2$; *d)* $Bi(OH)_3$; *e)* PbO; *f)* $BiCl_3$; *g)* HCl. Scrieți ecuațiile reacțiilor care se produc.

15. Dați exemple care să ilustreze deosebiri între proprietățile metalelor de tip *d* și cele ale metalelor de tip *s*.

16. Cum explicați reactivitatea scăzută a metalelor nobile?

17. Ag_2S se găsește în natură sub forma mineralului argentit care este folosit pentru prepararea argintului. Ce cantitate de Ag se poate obține din 250 g de mineral care conține 70% Ag_2S?

18. Clorul se poate prepara prin acțiunea HCl asupra MnO_2. Se cere:

a) Ce volum de soluție de HCl de concentrație 21% ($\rho = 1 g/cm^3$) este necesar pentru a reacționa total cu 25 g MnO_2?

b) Ce volum de Cl_2 se obține în urma consumării a 25 g MnO_2?

19. O probă ce conține 5,69 g dintr-o clorură de titan se dizolvă în apă. La soluția obținută s-a adăugat azotat de argint și s-au separat 17,20 g de clorură de argint. Determinați formula compusului dizolvat inițial în apă.

20. Precizați condițiile în care reacționează cu apa următoarele metale: *a)* Na; *b)* Mg; *c)* Al; *d)* Ti; *e)* Cr; *f)* Mn; *g)* Fe; *h)* Cu; *i)* La. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

21. O probă de alamă (Cu + Zn) introdusă în soluție de NaOH degajă 11,2 dm^3 H_2. Reziduul solid rămas în soluție este separat de aceasta și după spălare cu apă este dizolvat complet sub acțiunea a 638,4 cm^3 soluție de H_2SO_4 2*N*. Să se calculeze masa probei de alamă.

22. O probă de 12 g dintr-un aliaj care conține Fe, Al și Ag se tratează cu soluție de NaOH 1*M* și se constată că din reacție se degajă 6,72 dm^3 de hidrogen. O altă probă din același aliaj, de aceeași masă cu prima, tratată cu soluție de HCl 2*M* conduce la degajarea a 8,96 dm^3 de hidrogen.

Se cere:

a) să se calculeze compoziția procentuală a aliajului;

b) volumul de soluție de NaOH consumat;

c) volumul de soluție de HCl consumat.

23. Un oxid al unui metal nobil M are formula MO_4. În urma reducerii a 11,30 g de oxid cu hidrogen se obțin metalul M și 3,20 g apă.

Care este masa atomică a metalului?

8.

PROTECȚIA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

Omul trăiește și își desfășoară activitatea în mediul înconjurător.

Mediul înconjurător este constituit din totalitatea factorilor naturali și a celor creați prin activitatea umană, care în strînsă interacțiune influențează condițiile de viață ale omului și de dezvoltare a societății. Există o strînsă interdependență între om și mediul înconjurător.

Știința care se ocupă cu studiul interacțiunii dintre organisme și mediul lor de viață se numește ecologie.

În cadrul ecologiei oamenii de știință studiază relațiile între plante, animale, om, cu alte cuvinte, echilibrul biologic din natură.

Echilibrul biologic înseamnă un sistem de relații care se stabilesc între un ansamblu de factori dintre care unii tind să păstreze starea dintre organisme și mediu, alții tind mereu să o modifice. Un echilibru biologic cunoscut de toți este acela dintre plante și animale, la scara globului terestru. Plantele produc oxigenul pe care-l consumă viețuitoarele în procesul de respirație. Viețuitoarele produc dioxid de carbon, în procesul de metabolism, pe care plantele îl utilizează în asimilația clorofiliană.

În acest circuit al oxigenului și dioxidului de carbon din natură trebuie să existe un echilibru: volumul de oxigen consumat de animale și oameni trebuie să fie aproximativ egal cu volumul de oxigen redat naturii de către plante.

Dacă ritmul consumului de oxigen crește, iar cel de producere a oxigenului scade, atunci echilibrul biologic se va strica.

8.1. POLUAREA

Dezvoltarea vertiginoasă a activităților industriale, a mijloacelor de transport determină un mare consum de oxigen, o considerabilă creștere a volumului de gaze toxice, reziduuri industriale; acestea sînt deversate în natură. În consecință, aerul pe are îl respirăm este din ce în ce mai sărac în oxigen și mai încărcat cu substanțe dăunătoare vieții, numite *substanțe nocive*. Apele naturale sînt și ele impurificate cu reziduuri, ape industriale și ape menajere.

Impurificarea atmosferei (cu particule, gaze sau vapori produse artificial), a apelor naturale de suprafață sau subterane (cu ape industriale, menajere) sau a solului se numește poluare.

Prin *poluant* (după definiția dată de Comisia Academiei R.S. România, care se ocupă cu combaterea poluării mediului) se înțelege: *o substanță solidă, lichidă sau gazoasă, dispersată în aer, dăunătoare organismelor vii, bunurilor materiale, operelor de artă și peisajului, rezultată din procese chimice, fizice sau biologice.*

8.1.1. SURSELE DE POLUARE A AERULUI

Impurificarea aerului este produsă de: surse naturale şi surse artificiale.

Sursele naturale sînt reprezentate de reziduuri vegetale şi animale, emanaţii vulcanice, comete şi meteoriţi.

Sursele artificiale sînt reprezentate prin: întreprinderile industriale, căile şi mijloacele de transport şi sistemele de încălzire a locuinţelor.

Întreprinderile industriale impurifică atmosfera cu particule solide, ca: praf de ciment, var, cenuşă, fum de cărbune şi cu gaze toxice, printre care amintim: dioxidul de sulf, oxidul şi dioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat, oxizii de azot etc.

Căile de transport produc impurificarea aerului prin praful rezultat din sfărîmarea materialului din structura drumurilor.

Mijloacele de transport, în special autovehiculele, impurifică aerul cu gaze toxice şi pulberi de plumb, foarte dăunătoare vieţii.

Încălzitul locuinţelor, în special prin arderea cărbunilor inferiori, determină răspîndirea în atmosferă a fumului de cărbune, a unor gaze, cum sînt: oxidul de carbon, dioxidul de sulf, hidrocarburile, hidrogenul sulfurat. Producerea de oxid de carbon se datoreşte şi arderii incomplete a combustibililor gazoşi în locuinţe.

8.1.2. SURSELE DE POLUARE A APELOR

Impurificarea apelor poate avea loc sub forme foarte variate, din cauza diversităţii agenţilor care o provoacă.

Printre substanţele care impurifică apele amintim:
— *resturile menajere*, ca: resturile de alimente şi apele uzate menajere;
— *reziduurile de la abatoare;*
— *resturile minerale:* acizii, bazele;
— *detergenţii;*
— *combustibilii* din motoarele navelor sau din rezervoare deteriorate;
— *apele industriale;*
— *substanţele radioactive* provenite din reactori nucleari.

8.1.3. SURSELE DE POLUARE A SOLULUI

Solul este poluat de:
— *produşi naturali*, cum sînt meteoriţii şi cenuşa vulcanică;
— *produşi ai activităţii umane*, ca pulberi radioactive, antidăunători, resturi menajere, ambalaje etc.

8.1.4. CONSECINŢELE POLUĂRII

Poluarea aerului, apei şi solului are numeroase consecinţe care duc la schimbarea climei, la deranjarea echilibrului biologic şi în final la scurtarea vieţii omului. Urmăriţi în figura 8.1 o schemă a poluării mediului înconjurător.

Poluarea este mai avansată în mediul urban şi în centrele industriale. De exemplu, praful de ciment este un poluant al multor centre industriale. Pulberile de fum (cărbune) se depun în jurul minelor de cărbune, a fabricilor de negru de fum, în jurul termocentralelor care folosesc cărbune. Pulberile şi gazele provenite din eşapamentul autovehiculelor poluează atmosfera oraşelor mari, cu o circulaţie rutieră intensă.

Vom face cunoştinţă, în continuare, cu cîteva consecinţe ale poluării.

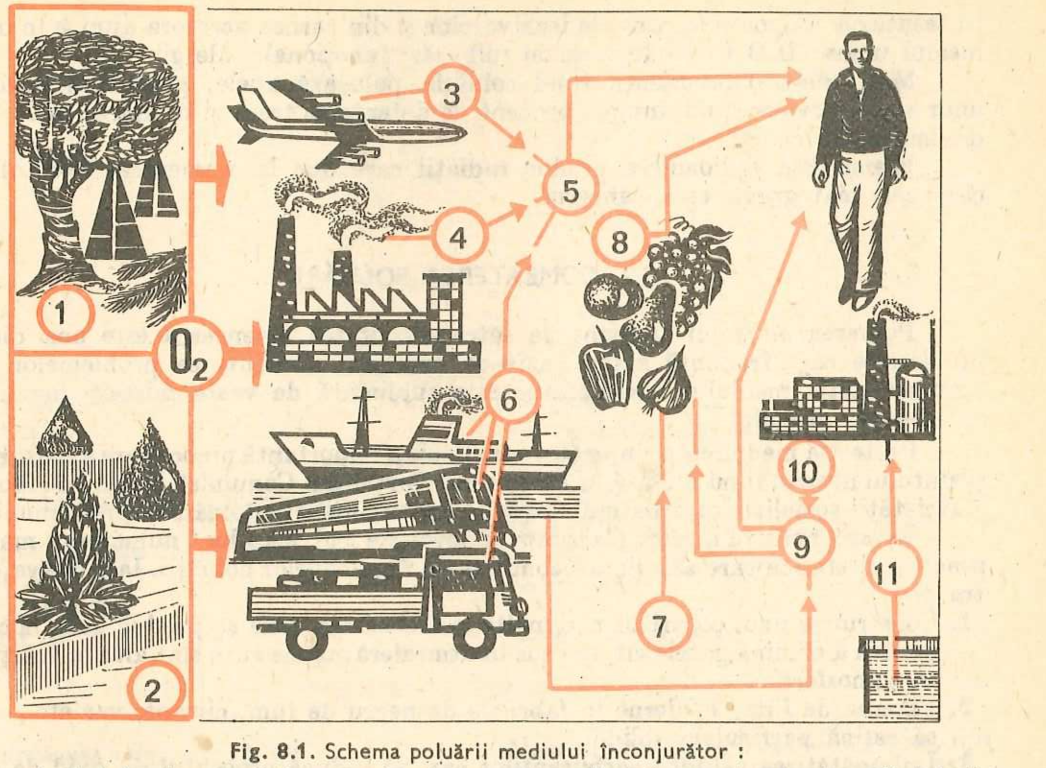


Fig. 8.1. Schema poluării mediului înconjurător :
1 — pomi, arbori; 2 — alte vegetaţii; 3 — gaze toxice; 4 — gaze nocive, pulberi; 5 — aer poluat; 6 — fum, pulberi de Pb, gaze; 7 — insecticide; 8 — alimente poluate; 9 — ape poluate; 10 — ape industriale; 11 — apă pură.

Particulele din atmosferă (praf, cărbune, pulberile din eşapamentul autovehiculelor) produc o tulburare a raportului caloric dintre Pămînt şi Soare. Aceste particule solide stau suspendate în aer şi constituie un fel de ecran prin care căldura solară nu mai ajunge la pămînt şi acesta se răceşte.

Datorită prafului industrial, în marile oraşe ale lumii zilele cu cer senin devin din ce în ce mai rare, iar zilele noroase, ceţoase mai numeroase. Este o consecinţă a faptului că în jurul acestor particule se condensează vapori de apă (se produce „smog") care constituie o „perdea" între Pămînt şi razele solare.

Oxidul de carbon din aer produce dereglări în circuitul oxigenului în organismele vii.

Dioxidul de sulf provoacă boli ale căilor respiratorii, iar oxizii de azot sufocări, iritaţia ochilor şi cancer.

Pulberile de fum (cărbune) provoacă de asemenea afecţiuni ale aparatului respirator, dar influenţează şi psihicul oamenilor, care trăiesc în permanenţă sub ameninţarea murdăriei.

Plumbul din eşapamentul maşinilor are o acţiune toxică, provocînd boala numită *saturnism.* Această boală se manifestă prin dureri de cap, tulburări ale somnului şi ale întregului sistem nervos.

Mercurul, folosit în industrie drept catalizator, este un metal ce se concentrează tot mai mult în mediul natural. Mercurul şi compuşii lui dau intoxicaţii grave, care se manifestă prin dureri de cap, somnolenţă, pierderea memoriei etc.

Unii antidăunători din agricultură, cum este de exemplu D.D.T.-ul, sînt toxici pentru om şi unele specii de organisme. D.D.T.-ul ajunge în organismul uman pe calea aerului, a fructelor şi legumelor nespălate, a apelor; D.D.T. se concentrează

în țesuturile adipoase (grase) ale ierbivorelor și din carnea acestora ajunge în organismul uman. D.D.T. produce unele tulburări funcționale, alergii.

Mulți dintre detergenți, fiind solubili, poluează apele, producînd moartea unor specii acvatice; un anumit procent de detergenți trece și în apa de băut, care devine astfel nocivă.

Elementele radioactive produc radiații care duc la numeroase boli, dintre care cea mai gravă este cancerul.

8.2. COMBATEREA POLUĂRII

Poluarea mediului ambiant de către activitatea omenească este una dintre problemele care frămîntă astăzi întreaga omenire; actualitatea problemelor privind protecția mediului înconjurător este subliniată de vasta mișcare mondială în această direcție.

Protecția mediului înconjurător constituie o importantă preocupare a partidului și statului nostru, fiind inclusă în Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

În țara noastră au fost elaborate și aprobate legi, s-au luat numeroase măsuri practice și eficace care să asigure combaterea fenomenelor poluării. Iată cîteva dintre ele:

1. Construirea unor coșuri cît mai înalte în fabricile în care se produc gaze nocive, pentru a elimina gazele cît mai sus în atmosferă; unele gaze sînt arse la înălțimi, în atmosferă.
2. Fixarea de filtre moderne în fabricile de negru de fum, ciment, var etc., care să rețină particulele solide.
3. Îmbunătățirea calității carburanților care să reducă procentul de oxid de carbon din gazele arse.
4. Fixarea de filtre catalitice la motoarele autovehiculelor care să rețină oxidul de carbon.
5. Folosirea pentru uzul casnic numai a acelor detergenți, care nu sînt toxici pentru organismul uman, sau care se distrug pe cale naturală (biodegradabili).
6. Limitarea folosirii insecticidelor și ierbicidelor care ar putea influența negativ însușirile solului sau sănătatea omului.
7. Purificarea apelor prin procedee de separare sau distrugere a substanțelor nocive. Marile noastre uzine chimice au fost dotate cu instalații moderne pentru purificarea apelor industriale.
8. Reducerea spațiului ocupat cu resturi menajere și resturi de ambalaje care poluează mediul și care ocupă spațiul terestru de cultură al omului.
9. Împădurirea coastelor golașe.
10. Amenajarea de cît mai multe spații verzi, perdele de arbori, care reprezintă adevărate filtre pentru aerul poluat.
11. Obligativitatea reglării corespunzătoare a combustiei motoarelor, astfel încît gazele evacuate să aibă un conținut cît mai redus de componente poluante.

Fiecare cetățean conștient trebuie să participe activ la înfăptuirea politicii partidului și statului nostru în acest domeniu; trebuie să cunoască factorii poluanți și să acționeze în vederea reducerii efectelor nocive ale acestora.

Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism precizează: „Partidul va promova o politică consecventă de împiedicare a poluării naturii, de aplicare strictă a prevederilor legii cu privire la conservarea nealterată a mediului înconjurător, asigurînd condiții de viață corespunzătoare poporului nostru atît în prezent cît și în viitor".

SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR ȘI PROBLEMELOR

Capitolul 3. Soluții

1. 26,66%
2. 1,06%
3. 24%
4. $\frac{1}{3}$; 200 g soluție I și 600 g soluție II
5. 160 g soluție NaOH 10%
6. 1 *M*
7. 0,365 g HCl
8. 0,1 *M*
9. 18,4 *M*
10. 0,6 dm^3 soluție $Ca(OH)_2$ 0,25 *M*
11. 1 *N*
12. 0,12 *N*
13. 100 ml soluție HNO_3 exces
14. $\frac{C_M}{C_N} = \frac{1}{3}$
15. 0,93 *M*; 1,86 *N*

Capitolul 4. Legile gazelor

1. Presiunea crește de 1,5 ori
2. 150 atm
3. 20 dm^3
4. 606°C
5. 0,3596 g/dm^3
6. 1 000 dm^3 gaz
7. 1,3002 g/dm^3
8. $p = 1,86$ atm
9. 8,34 ori
10. 1,49 m^3
11. 589,3 g
12. *a)* 2; *b)* 0,5 moli
13. 0,044 moli CO_2; 1,96 g
14. *a)* $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule; *b)* $2,68 \cdot 10^{22}$ molecule; *c)* $2,15 \cdot 10^{22}$, $1,88 \cdot 10^{22}$, $3,54 \cdot 10^{22}$ molecule
15. $n = 2$
16. *a)* 36,5 g; *b)* 1,7 g; *c)* 0,585 g; *d)* 0,0535 g; *e)* 128 000 g; *f)* 1 200 000 g
17. 1,37 kg sulf
18. 401,3 kg NH_3
19. $2,434 \cdot 10^6$ N/m^2
20. *a)* 7,14% CO_2; 21,42% CO; 57,14% H_2; 14,28% N_2; *b)* 14,28; 0,64 g/dm^3; 0,49; *c)* 308 dm^3 aer
21. 7,1 atm
22. *a)* 15; 0,67 g/dm^3; $d = 0,519$; *b)* 80%

Capitolul 5. Reacții chimice

5. 0,2 dm^3 HCl 0,1 *N*
6. 0,1 dm^3 soluție HCl 37%
7. 0,133 dm^3 soluție HNO_3 2*N*
8. 40 g Cu; 7 dm^3 O_2
9. În al doilea vas (cu 33,6 l mai mult)
10. $C_M = 4$ *M*
11. 532 g Cs și 320 g Br_2
12. 3,18 t NaCl 92%
13. $\eta = 90\%$
14. $\eta = 80\%$
15. 1 920 m^3 NH_3; 3 600 m^3 H_2
16. 896 m^3 HCl; 40 kmoli, 1 460 kg HCl
17. 1,65 t FeS_2
18. 0,2 moli; 0,4 g; 4,48 dm^3 H_2
19. 4 g S; 44 g FeS
20. 0,672 dm^3 O_2
21. 90%; 20,16 m^3 CO_2

Capitolul 6. Nemetale

1. 298,56 dm³ SO_2; 2053,33 dm³ aer
2. 6,652 m³ H_2; 1,782 kg C
3. 358,4 m³ H_2; 672 kg Fe
4. 16 dm³ HCl; 88,88% HCl; 11,11% Cl_2; 357,14 cm³ soluţie HCl 2 M
5. 1 792 dm³ gaze
6. 66,66% Fe_2O_3 şi 33,33% CuO; 50% din fiecare
7. $CO/CO_2 = 1/2$; 56 dm³ aer
8. 179,2 dm³ CO_2; 400 dm³ soluţie NaOH 2M
9. 11,2 dm³ SO_2; 14,4 g S
10. 48,97 g HF; 100,53 g CaF_2; 36,73 g SiO_2

Capitolul 7. Metale

9. 417,85 kg
12. 50% $CaCO_3$
17. 152 g Ag
18. 200 cm³ soluţie HCl; 6,4 dm³ Cl_2
19. $TiCl_4$
21. 45,3 g alamă
22. 45% Al, 46,66% Fe, 8,34% Ag; 200 cm³ soluţie NaOH 1M; 400 cm³ soluţie HCl 2M
23. $A = 190$

ANEXA 1

Denumirea elementului	Simbolul chimic	Numărul atomic	Masa atomică relativă	Masa atomică rotunjită
Aluminiu	Al	13	26,9815	27
Argint	Ag	47	107,870	108
Argon	Ar	18	39,948	40
Aur	Au	79	196,967	197
Azot	N	7	14,0067	14
Bariu	Ba	56	137,34	137
Bor	B	5	10,811	11
Brom	Br	35	79,909	80
Calciu	Ca	20	40,08	40
Carbon	C	6	12,01115	12
Clor	Cl	17	35,453	35,5
Crom	Cr	24	51,996	52
Cupru	Cu	29	63,54	64
Fier	Fe	26	55,847	56
Fluor	F	9	18,9984	19
Fosfor	P	15	30,9736	31
Hidrogen	H	1	1,00797	1

Denumirea elementului	Simbolul chimic	Numărul atomic	Masa atomică relativă	Masa atomică rotunjită
Iod	I	53	126,9044	127
Litiu	Li	3	6,939	7
Magneziu	Mg	12	24,312	24
Mangan	Mn	25	54,9381	55
Mercur	Hg	80	200,59	201
Nichel	Ni	28	58,71	59
Oxigen	O	8	15,9994	16
Plumb	Pb	82	207,19	207
Potasiu	K	19	39,102	39
Siliciu	Si	14	28,086	28
Sodiu	Na	11	22,9898	23
Staniu	Sn	50	118,69	119
Stronţiu	Sr	38	87,62	88
Sulf	S	16	32,064	32
Uraniu	U	92	238,03	238
Zinc	Zn	30	65,37	65

CUPRINS

Nr. colilor de tipar : 10
Bun de tipar : 14.VII.1989

Com. nr. 90 190/35 118
Combinatul poligrafic „CASA SCÎNTEII"
Bucureşti — R.S.R.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Nivelul energetic Perioada	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	VIIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Nivelul energetic Stratul
1							1 H; 2,1; 1,008; 1; ox. 1	2 He; 4,003; 2											K
2	3 Li; 1,0; 6,941; 1 2; ox. 1	4 Be; 1,5; 9,012; 2 2; ox. 2											5 B; 2,0; 10,81; 3 2; ox. 3	6 C; 2,5; 12,01; 4 2; ox. 4	7 N; 3,0; 14,01; 5 2; ox. 5 3	8 O; 3,5; 16,00; 6 2; ox. 2	9 F; 4,0; 19,00; 7 2; ox. 1	10 Ne; 20,18; 8 2	L K
3	11 Na; 0,9; 22,99; 1 8 2; ox. 1	12 Mg; 1,2; 24,31; 2 8 2; ox. 2											13 Al; 1,5; 26,98; 3 8 2; ox. 3	14 Si; 1,8; 28,09; 4 8 2; ox. 4	15 P; 2,1; 30,97; 5 8 2; ox. 5 3	16 S; 2,5; 32,07; 6 8 2; ox. 6 4	17 Cl; 3,0; 35,45; 7 8 2; ox. 1	18 Ar; 39,95; 8 8 2	M L K
4	19 K; 0,8; 39,10; 1 8 8 2; ox. 1	20 Ca; 1,0; 40,08; 2 8 8 2; ox. 2	21 Sc; 1,3; 44,96; 2 9 8 2; ox. 3	22 Ti; 1,5; 47,88; 2 10 8 2; ox. 4 3	23 V; 1,5; 50,94; 2 11 8 2; ox. 5 3	24 Cr; 1,6; 52,00; 1 13 8 2; ox. 6 3	25 Mn; 1,5; 54,94; 2 13 8 2; ox. 7 2	26 Fe; 1,8; 55,85; 2 14 8 2; ox. 3 2	27 Co; 1,8; 58,93; 2 15 8 2; ox. 2	28 Ni; 1,8; 58,69; 2 16 8 2; ox. 2	29 Cu; 1,9; 63,55; 1 18 8 2; ox. 2 1	30 Zn; 1,6; 65,39; 2 18 8 2; ox. 2	31 Ga; 1,6; 69,72; 3 18 8 2; ox. 3	32 Ge; 1,8; 72,59; 4 18 8 2; ox. 4 2	33 As; 2,0; 74,92; 5 18 8 2; ox. 5 3	34 Se; 2,4; 78,96; 6 18 8 2; ox. 6 4	35 Br; 2,8; 79,90; 7 18 8 2; ox. 1	36 Kr; 83,80; 8 18 8 2	N M L K
5	37 Rb; 0,8; 85,47; 1 8 18 8 2; ox. 1	38 Sr; 1,0; 87,62; 2 8 18 8 2; ox. 2	39 Y; 1,3; 88,91; 2 9 18 8 2; ox. 3	40 Zr; 1,4; 91,22; 2 10 18 8 2; ox. 4	41 Nb; 1,6; 92,21; 1 12 18 8 2; ox. 5	42 Mo; 1,8; 95,94; 1 13 18 8 2; ox. 6	43 Tc; 1,9; 98,91; 2 13 18 8 2; ox. 7	44 Ru; 2,2; 101,1; 1 15 18 8 2	45 Rh; 2,2; 102,9; 1 16 18 8 2	46 Pd; 2,2; 106,4; 0 18 18 8 2; ox. 2	47 Ag; 1,9; 107,9; 1 18 18 8 2; ox. 1	48 Cd; 1,7; 112,4; 2 18 18 8 2; ox. 2	49 In; 1,7; 114,8; 3 18 18 8 2; ox. 3	50 Sn; 1,8; 118,7; 4 18 18 8 2; ox. 4 2	51 Sb; 1,9; 121,8; 5 18 18 8 2; ox. 5 3	52 Te; 2,1; 127,6; 6 18 18 8 2; ox. 6 4	53 I; 2,5; 126,9; 7 18 18 8 2; ox. 1	54 Xe; 131,3; 8 18 18 8 2	O N M L K
6	55 Cs; 0,7; 132,9; 1 8 18 18 8 2; ox. 1	56 Ba; 0,9; 137,3; 2 8 18 18 8 2; ox. 2	57 La; 1,1; 138,9; 2 9 18 18 8 2; ox. 3 — 58–71	72 Hf; 1,3; 178,5; 2 10 32 18 8 2; ox. 4	73 Ta; 1,5; 180,9; 2 11 32 18 8 2; ox. 5	74 W; 1,7; 183,9; 2 12 32 18 8 2; ox. 6	75 Re; 1,9; 186,2; 2 13 32 18 8 2; ox. 7 4	76 Os; 2,2; 190,2; 2 14 32 18 8 2; ox. 8	77 Ir; 2,2; 192,2; 2 15 32 18 8 2; ox. 4	78 Pt; 2,2; 195,1; 1 17 32 18 8 2; ox. 4	79 Au; 2,4; 197,0; 1 16 32 18 8 2; ox. 3	80 Hg; 1,9; 200,6; 2 18 32 18 8 2; ox. 2	81 Tl; 1,8; 204,4; 3 18 32 18 8 2; ox. 3 1	82 Pb; 1,8; 207,2; 4 18 32 18 8 2; ox. 4 2	83 Bi; 1,9; 209,0; 5 18 32 18 8 2; ox. 5 3	84 Po; 2,0; (210,0); 6 18 32 18 8 2	85 At; 2,2; (210,0); 7 18 32 18 8 2	86 Rn; (222,0); 8 18 32 18 8 2	P O N M L K
7	87 Fr; 0,7; (223,0); 1 18 32 18 8 2; ox. 1	88 Ra; 0,9; (226,0); 2 8 18 32 18 8 2; ox. 2	89 Ac; 1,1; (227,0); 2 9 18 32 18 8 2 — 93–103	104 Ku/Rf; (261,0); 2 10 32 32 18 8 2	105 Ns/Ha; (262,0); 2 11 32 32 18 8 2														Q P O N M L K
	s1	s2	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10	p1	p2	p3	p4	p5	p6	

LEGENDA

NUMĂRUL ATOMIC — 6
ELECTRO-NEGATIVITATEA — 2,5
MASA ATOMICĂ — 12,01
STAREA DE OXIDARE
CARACTERUL CHIMIC
SIMBOLUL — C
CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ — 4 2

CARACTERUL CHIMIC

OXID BAZIC · OXID ACID · AMFOTER · AMFOTER PREDOMINANT BAZIC · AMFOTER PREDOMINANT ACID

LANTANIDE

58 Ce; 1,1; 140,1; 2 8 20 18 8 2; ox. 4 3	59 Pr; 1,1; 140,9; 2 8 21 18 8 2; ox. 4 3	60 Nd; 1,2; 144,2; 2 8 22 18 8 2; ox. 4 3	61 Pm; 144,9; 2 8 23 18 8 2; ox. 3	62 Sm; 1,2; 150,4; 2 8 24 18 8 2; ox. 3 2	63 Eu; 152,0; 2 8 25 18 8 2; ox. 3 2	64 Gd; 1,1; 157,3; 2 9 25 18 8 2; ox. 3	65 Tb; 1,2; 158,9; 2 8 27 18 8 2; ox. 4 3	66 Dy; 162,5; 2 8 28 18 8 2; ox. 4 3	67 Ho; 1,2; 164,9; 2 8 29 18 8 2; ox. 3	68 Er; 1,2; 167,3; 2 8 30 18 8 2; ox. 3	69 Tm; 1,2; 168,9; 2 8 31 18 8 2; ox. 3	70 Yb; 1,1; 173,0; 2 8 32 18 8 2; ox. 3 2	71 Lu; 1,2; 175,0; 2 9 32 18 8 2; ox. 3	P O N M L K

ACTINIDE

90 Th; 1,3; 232,0; 2 10 18 32 18 8 2; ox. 4	91 Pa; 1,5; (231,0); 2 9 20 32 18 8 2; ox. 5	92 U; 1,7; 238,0; 2 9 21 32 18 8 2; ox. 6	93 Np; 1,3; (237,0); 2 8 23 32 18 8 2; ox. 6	94 Pu; 1,3; (239,1); 2 8 [illegible]; ox. 6	95 Am; 1,3; (243,1); 2 8 25 32 18 8 2	96 Cm; (247,1); 2 9 25 32 18 8 2	97 Bk; (247,1); 2 8 27 32 18 8 2	98 Cf; (252,1); 2 8 28 32 18 8 2	99 Es; (252,1); 2 8 29 32 18 8 2	100 Fm; (257,1); 2 8 30 32 18 8 2	101 Md; (256,1); 2 8 31 32 18 8 2	102 No; (259,1); 2 8 32 32 18 8 2	103 Lr; (260,1); 2 9 32 32 18 8 2	Q P O N M L K
f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7	f8	f9	f10	f11	f12	f13	f14	